

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. 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. 21 · 1967

VERLAG SAUERLÄNDER AARAU

Sauerländer AG Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
ALBERT P.: L'analyse par activation aux photons γ et particules chargées	3	116
ANDEREGG G. / S. MALIK: Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons	11	541
ANGST R. / M. BREM: Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung	7	356
BERNERT J.: Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Emissionen industrieller Anlagen	7	285
BIEMANN K. / P. V. FENNESSEY: Problems and Progress in High Resolution Mass Spectrometry	6	226
BÖHLEN B. / P. GRIMM: Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von Feststoff- katalysatoren	7	382
BOWEN H. J. M.: Neutron Activation Analysis	3	113
BRAUN D. / G. PESCHK / E. HECHLER: Ein neues stabiles Triarylhydrazyl	11	536
BRAUN T.: Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Titrationen	1	16
BREITENBACH J. W.: Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen	9	449
BRODA E.: Die Methode der Isotopenverdünnung	1	8
BRUNISHOLZ G. / R. ROULET: Effet de la température sur l'efficacité de la séparation chromatogra- phique de certaines paires de terres rares	5	188
BUFFLE J. / D. MONNIER / W. HÆRDI: Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse	12	578
BÜRKI H.: Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen	6	247
CHAPIRO A.: Polymérisations à l'état vitreux	9	454
CORSANO S. / H. LINDE / G. PIANCATELLI / L. PANIZZI: The Structure of Actein	3	130
DANIEL R. / W. HÆRDI / D. MONNIER: Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides	11	544
DERINGER H.: Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzinkohlen- wasserstoffen mit Wasserdampf im Röhrenreaktor	7	368
DURUZ J. J. / R. MONNIER: Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances vola- tiles à point de fusion élevé: Application au système cryolithe-alumine	12	572
EBING W.: Neues Sprühreagens zum selektiven dünnschichtchromatographischen Nachweis Nitro- gruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe	3	132
ELIAS H.-G. / R. BAREISS: Assoziation von Makromolekülen	2	53
FALLAB S.: Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVIII: Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt (II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff	11	538
FIECHTER A.: Mikrobiologische Eiweißgewinnung aus Kohlenwasserstoffen	10	501
FINOT P. A. / F. MUGGLER-CHAVAN / L. VUATAZ: La phénylalanine précurseur de la phénylacétaldéhyde dans l'arome de thé noir	1	26
FREIBERG W. / C.-F. KRÜGER: Anwendung der Hammett-Gleichung auf die Acidität von 3-Brom- 1,2,4-triazolen	4	159
GABLER R. / H. MÜLLER / G. E. ASHBY / E. R. ACOURI / H.-R. MEYER / G. KABAS: Amorphe Polyamide aus Terephthalsäure und verzweigten Diaminen	2	65
GASSMANN H. U.: Chemical Engineering in der photochemischen Industrie	7	311
GÄUMANN A. / J. OSWALD: Differentialthermoanalyse, Auswertung und Problematik	8	421
GIOVANNINI E. / F. KARRER: Umlagerungsreaktionen an Indol-Derivaten	11	517
GIOVANNOLI R.: Rekristallisation eines feinteiligen Zinkoxids im Elektronenstrahl	1	28
GIUMANINI A. G.: Reductive Debromination of α -Bromo- and α,α -Dibromoketone with N,N-dimethyl- aniline	9	464
GOHL M.: Über die Kieselsäure im Bayer-Prozeß	7	306
GRAF E.: Sulfierungen mit Schwefeltrioxid	7	338
GROB E. C. / J. SEILER: Beitrag zur Charakterisierung der Chlorophyllase	9	466
GÜLLER S.: Molekularsiebkatalysatoren - ihr Aufbau und ihr Einsatz	7	295
GUT G. / E. KLOPFENSTEIN: Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasenoxydation von Anthracen	7	377
GUYER A. jr.: Über eine neue Katalysator-Prüfapparatur	3	134
HEITLER W.: Gilt die Gleichung: Leben = Physik + Chemie?	5	176

	Heft Fasc.	Seite Page
HENRICI-OLIVÉ G. / S. OLIVÉ: Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von Pt(IV) mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln	2	87
HEUSLER K.: Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen	12	557
HIRSCH B. / J. AJIT SINGH: Substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone	1	27
HOCH M. / C. K. JUN: Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500–3000°K.	7	290
HOOTELE C. / J. PECHER / U. RENNER / R. H. MARTIN: Indole Alkaloids XIV. Structural Correlation of 20-Hydroxyconopharyngine with Ibogaline	3	133
IBL N. / U. BRAUN: Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in Electrolysis with Natural Convection	7	395
JENNY W. / K. BURRI: [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen	11	534
JENNY W. / K. BURRI: Ein 40gliedriges Ringsystem der Metacyclophanreihe	9	472
JENNY W. / K. BURRI: Penta- und Hexa- <i>m</i> -xylylen	5	186
JENNY W. / H. HOLZRICHTER: Synthese von [2.2] (3,5) Pyridinophan	10	509
JORDAN P.: Réactions d'échange isotopique et analyses radiochimiques	4	148
KABAS G.: The Alkali-Catalyzed Self-Condensation of Isophorone, Part II	6	260
KAISER R.: Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer	6	235
KRATZKY O. / I. PILZ / H. LEDWINKA: Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Anthrachinonfarbstoffes	2	96
KRÖGER C.-F. / W. FREIBERG: Die Tautomerie des 1,2,4-Triazols	4	161
LAUFFER M. A. / R. A. SHALABY / M. T. M. KHALIL: Polymerization-Depolymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein: Refinement of a Model	9	460
LERCH P.: La méthode des indicateurs radioactifs: principe, avantages et limites	1	1
LÜSSI H.: Umvinylierungen und verwandte Reaktionen	2	82
MANZ U.: Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie	7	329
MARION J. P.: Synthesis of Ethyl-trimethyl-pyrazine, a new Constituant of Cocoa Aroma	10	510
MARK H.: Optically Active Synthetic Polymers	2	39
MARTIN P. / A. SCHOLER / E. CLASS: Über einige Reaktionen des Selentrioxids III	4	162
MARTINELLI P.: Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes	4	151
MASSMANN H.: Heutiger Stand der Atomabsorptionsspektrometrie	6	217
MATTOCK G.: The Properties and Application of Cation-Responsive Glass Electrodes	6	209
MORGAN A. I. jr.: Some Concepts in Evaporation and Their Origins	7	280
MÜNDEL H.: Die Verwendung von Rechenautomaten für radiochemische Analysen	3	125
POLLAK P.: Kinetik- und Katalysatorstudien bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung	7	313
POURADIER J.: Les hydrates de carbone dans la gélatine	12	557
PRINZBACH H. / P. VOGEL / W. AUCE: Oxépines à partir d'oxaquadricyclènes	9	469
RICHARZ W. / A. MATHEY: Über die Kinetik der Chlorierung von Essigsäure	7	388
RICKLI E. E.: Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat-Hydrolasen (Carboanhydrasen) aus menschlichen Erythrocyten	11	527
RICKLI E. E. / I. BAUNOK / H. ZAUGG / Hs. NITSCHMANN: Solubilization of a Tissue-Bound Activator of Plasminogen under Physiological Conditions	9	462
RIETMANN J. / P. SCHMIDHAUSER / H. SCHRAMEK: Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von <i>p</i> -Nitrotoluol	7	361
RUFER A. / M. VON SURY: Die Viscose-Industrie	7	363
SALLALY M. / A. EL SAID: The Hydrocracking of Egyptian Heavy Residual Fuel Oils	7	301
SATTELMAYER R.: Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation	2	89
SCHALTEGGER H. / K. MOSER / W. HUNKELER / T. WENGER: Stufenweise Synthese von Homologen Äthylbenzols («gesättigte Oligostyrole»)	2	91
W. SCHEELE: Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei Vulkanisationsprozessen	5	180
SCHIELE C.: Über Tetrazoliumsalze und deren Tetraazaderivate	8	413
SCHULER M.: Beiträge zur Chemie der Enolphosphate	7	342

	Heft Fasc.	Seite Page
SCHUMACHER E.: Zur photochemischen Primärreaktion der Silberphotographie	8	426
SCHUSTER C.: Prof. Dr. Heinrich Hopff zum 70. Geburtstag und zur Emeritierung	2	45
SCHÜTZE H.: Prof. Dr. August Guyer zum 70. Geburtstag und zur Emeritierung	7	273
SIGEL H.: Ternäre Komplexe in Lösung	10	489
SIGNER R. / H. ARM / B. SCHNYDER: Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan	2	94
SLATES H.L. / S. WEBER / N.L. WENDLER: 3,5-Dimethoxyhomophthalic Acid and its Transformation to Intermediates in Mold Metabolite Syntheses	9	468
SOLLBERGER U.: Betrachtungen zur Emulsionspolymerisation	7	349
SOLMS J.: Geschmacksverstärkende Verbindungen in Nahrungsmitteln	5	169
STRAHLMANN B.: Carl Emanuel Brunner (1796–1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner Hochschule	12	566
SYZ W. (unter Mitarbeit von H. M. COHEN, H. KLOTZBÜCHER, U. MANNWEILER und L. WALKER): Verbesserte Metallqualität von Aluminium für die Halbzeugherstellung	7	321
TREIBS W.: Glycoside aus Penta- und Octaacetylglucosen	11	537
TRÜB U.: Betontechnologie – Standortbestimmung für die Schweiz	7	353
WEBER H.C.: Horizons in Chemical Engineering	7	278
WIELAND TH. / CH. BIRR: Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartigen an Kunstharzaustauscher gebundenen Bausteinen	12	581
WINKLER R.E.: Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarin-farbstoffen	12	575
ZAHN U.: Chemische und radiochemische Anwendungen des Mößbauer-Effekts	4	145
ZÜGER E.: Die Gewinnung von Naphthalin aus dem Steinkohlenteer	7	336

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A	B		
Abramovitch R.A. B 601	Babb S. E. jun. B 206	Berner C. V 551	Brandenberger H. V 597, 598
Acker L. B 556	Bader H. V 597	Bernert J. 285	Braun D. 537; V 266
Ackermann T.L. B 207	Baker A. J. B 483	Bertele E. V 593	Braun T. 16; B 603
Agouri E.R. 65	Balazs E. A. B 205	Bertschinger J.-P. V 437	Braun U. 395
Agwada V. V 595	Ballenegger M. V 592	Beshers D.N. B 603	Brauns F. B 555
Albert P. 116	Bareiß R. 53	Biedl-Neubacher J. V 267	Breitenbach J.W. 449
Alimarin I.P. B 603	Barer R. B 42	Biemann K. 226	Brem M. 356
Amis E.S. B 270	Bareš J. B 111	Bikales N.M. B 410, 484	Brenner A. B 486
Anderegg G. 544; V 595	Barrett C.S. B 603	Billek G. V 267	Briggs A.H. B 446
Anderson P.S. B 601	Bartsch J. B 167	Birkhofer L. B 483	Broda E. 8
Anderson T.F. B 42	Bates R. B 107	Birr C. 582	Brotherton R.J. B 410
Anfinsen C.B. B 110	Baudet P. V 476	Blaha K. B 601	Brown D.A. B 109
Angst R. 356	Baum E. B 142	Blasius E. B 269	Brown T.L. B 108
Anner G. V 587	Baumann H. B 142, 447	Bljumenfeld L.A. B 111	Broy W. B 601
Anson M.L. B 110	Baumgartner A. V 442	Bloomfield J.J. B 485	Bubner Marianne, B 108
Argüelles M. V 194	Baunok I. 464	Bock H. V 35	Buchanan R.F. B 141
Arm H. 96	Bayer O. B 107	Bockris J.O'M. B 602	Buchter H. B 483
Aroeste H. B 43	Becker K. V 37	Boehm H.P. B 143	Buffle J. 581; V 598
Arrott A. B 483	Behrens D. B 446	Böhlen B. 382	Bunker D.L. B 43
Arsenault R.J. B 603	Benk E. V 552	Bösch A. V 36	Buré J. B 270
Ashby G.E. 65	Bennet M.A. B 207	Boßhard P. B 601	Burkhardt R. V 551
Atwell W.H. B 207	Bergelson L.D. B 483	Boudron R. B 270	Bürki H. 247
Auge W. 472; V 194	Bergner K.-G. B 556	Boulton A.J. B 601	Burney G.A. B 141
Auterhoff H. B 204	Berlow S. B 446	Bowen H.J.M. 113	Burri K. 187, 473, 535
		Brandenberger E. B 270	

VI

C

Cairns T. B 483
Calderazzo F. V 441
Capon B. B 604
Carlin R.L. B 108, 109
Carlini C.de. V 476
Cartledge F.K. B 207
Černý Č. B 111
Cervinka O. B 601
Chakravorty A. B 43
Chapiro A. 454
Cherbuliez E. V 549
Claß E. 163
Claude J.R. V 38
Clerc T. B 485
Cochran W. B 167
Cohen H. M. 321
Coleman B.D. B 271
Collman J.P. B 108
Cooper R. B 206
Cope A.C. B 485
Corbett J.D. B 602
Corbridge D.E.C. B 205
Cordelier M. V 512
Corsano S. 131
Cotton F.A. B 43, 601
Cowley A.H. B 481
Cruse R. B 207
Cullen W.R. B 207
Cunningham B.B. B 602
Curtius H.C. V 38

D

Dahn H. V 592
Daltrozzo E. B 601
Daniel R. 546; V 597
D'Ans, B 555
Dauben W.G. B 206
Daudel P. B 203
Daudel R. B 203
Dedonder R. B 270
Deeg E. B 168
Delahay P. B 142, 486
Demole E. V 441
Dennard A.E. B 109
Deringer H. 368
Derkosch J. B 484
Dessy R.E. B 207
Determann H. B 516
Diels O. B 141
Diemair W. B 556
Dogonadze R.R. B 142
Döhring L. B 205
Druckrey E. V 194
Dub M. B 270, 481
Duke A.J. B 603
Dukes E.K. B 141
Dunitz J.D. V 137
Dünkelberg E.A. M 33, 407
Duruz J.J. 575; V 590
Dworsky P. V 267
Dyke S.F. B 447

E

East G.C. B 482
Eberbach W. V 194, 588
Ebert H. B 485
Ebing W. 133
Edsall J.T. B 110
Eggert J. C 262
Eglinton G.E. B 483
Eichenberger W. V 595
Eisch J.J. B 601
Eisenman G. B 107, 485
Elias H.-G. 53
Eliel E.L. B 207
Elion H.A. B 141
El Said A. 301
Elving P.J. B 143, 205
Elwell W.T. B 410
Engström A. B 42
Eugster C.H. B 601; V 440
Everett G.W. jr. B 43

F

Fackler J.P. B 43
Fajdiga T. V 592
Falcke F.K. B 411
Fallab S. 541; V 595
Faris J. B 141
Fennessey P.V. 226
Fiechter A. 501
Finot P.A. 27
Fischer U. V 589
Flament I. V 39
Flechtner H.-J. B 203
Flinn P.A. B 603
Fluck E. B 481
Foerst W. B 140, 483
Franks R.G.E. B 484
Freiberg W. 160, 162
Frey R. 596
Fried V. B 111
Friedmann S.M. B 107
Funck E. B 485
Furlenmeier A. V 38
Fürst A. V 37
Futterer E. B 601

G

Gabler R. 65
Gait A.J. B 446
Garnet J.L. B 143
Gaßmann H.U. 311
Gastambide B. V 593
Gäumann A. 421
Gauthier J.A. B 270
Gautschi F. V 39
Gaylord N.G. B 410, 484
Geanagel R.A. B 602
Gettner M.E. B 42
Gileadi E. B 602
Gillard R.D. B 43
Gilman H. B 207
Giovannini E. 517
Giovanolli R. 29

Giumanini A.G. 466
Gohl M. 306
Gold H. V 592
Golden S. B 43
Gömann J. B 205
Gorbunova K.M. B 486
Gorman A.A. V 595
Goruk W.S. B 602
Gottschalk G. B 269
Graf E. 338
Gran P.D. B 43
Grandberg I.I. B 601
Graves A.D. B 142
Grayson M. B 204, 481
Griffith E.J. B 204, 481
Grimm P. 382
Grisebach H. V 138
Grob E.C. 468; V 595
Groh H.J. B 141
Groß P. V 552
Gruhner K.M. V 267
Grundmann C. B 483
Güller S. 295
Gut G. 377
Guyer A. jr. 135

H

Habgood H.W. B 111
Hærdi W. 546, 581; V 442, 552, 597, 598
Hagemann H. V 194
Hall H.T. B 43
Halman M. B 481
Hanack M. B 207
Hargreaves A. B 167
Harris W.E. B 111
Harvey B.G. B 44
Hauffe K. B 207
Hauska G. V 267
Havinga E. V 435
Hechler E. 537
Hecht F. B 410
Heck R.F. B 207
Heilbronner E. B 447
Heimann W. B 556
Heinrich K. F. B 603
Heitler W. 176
Henrici-Olivé G. 89
Hensel H.R. B 447
Herman H. B 603
Hermann G. B 205
Herring C. B 142, 483
Heslop R.B. B 604
Hesse M. V 595
Hetzheim A. B 601
Heuberger H. V 36
Heusler K. 557; V 587
Hey D.H. B 206
Higashi T. V 549
Hills G.J. B 142
Hilton C.L. B 482
Hirsch B. 28
Hoch M. 290

Höchtien A. B 107
Hocks P. V 38
Hofer F. V 590
Hoffmann-Ostenhof O. B 204; V 267
Hofmann H. V 267
Hofmann U. B 447
Hoiberg A.J. B 141
Holbrook Elwell J. V 35
Holland W.C. B 446
Holm R.H. B 43
Holman R.T. B 108
Holter H. B 42
Holzrichter H. 510
Hootele C. 134
Hoppe D. B 205
Hoppe-Seyler F. B 204
Houben-Weyl, B 206
Huisgen R. V 586
Hunkeler F.L. V 105
Hunkeler W. 94
Hunkler D. 194
Hvidt Aase, B 111

I

Ibl N. 395
Inman D. B 142
Ioffe S.T. B 485
Ionescu M. B 601
Ivin K.J. V 443

J

Jankowski M. V 36
Janz G.J. B 486
Jauregui-Adell J. B 111
Jeanloz R.W. B 205
Jenny W. 187, 473, 510, 535
Jensen M.A. B 483
Johnson B.F.G. B 43
Johnson F. B 601
Jolly W.L. B 602
Jonassen H.B. B 206
Jordan P. 148
Jost W. B 206
Jun C.K. 290
Jungwirth C. V 267

K

Kabas G. 65, 261
Kaes H.D. B 108
Kägi H. V 37
Kaiser R. 235
Kajfež F. V 592
Kaltofen R. B 143
Kalvoda R. B 204
Karrer F. 517
Kassatkin A.G. B 486
Kasuya T. B 483
Katritzky A.R. B 601
Katzin L.I. B 109
Kellenberger E. V 200
Kerb U. V 38
Khalil M.T.M. 462

Kharasch N. B 206
 Kiermeier F. B 556
 Kindl H. V 267
 Kirk, B 141, 271
 Kirschke K. B 601
 Kiselev A.V. B 484
 Kitching W. B 207
 Kitzing R. V 587
 Klaus M. V 194
 Klein R.L. B 446
 Klopfenstein E. 377
 Klotzbücher H. 321
 Knabe J. B 204
 Kneule F. N 512
 Knothe L. V 589
 Kolb M. B 44
 Kolbah D. V 592
 Koller A. V 552
 Kolthoff I.M. B 143, 205
 Korkisch J. B 141
 Kortüm G. B 203
 Kost A.N. B 601
 Kratky O. 99
 Krein G. V 552
 Kremlicka G.J. V 267
 Kröger C.-F. 160, 162
 Kühmstedt H. B 482
 Kuhn H.J. V 438
 Kühn G. B 482
 Kunisch J. B 205
 Kürschner K. B 107

L

Labhart H. V 598
 Lang K. B 204
 Lange R.C. B 141
 Langemann A. V 38
 Langlois Nicole, V 593
 Lapin H. V 477
 Latner A.L. B 447
 Lauffer M.A. 462
 Lavrukhina A.K. B 484
 Lax E. B 555
 Lebbe J. V 38
 Ledwinka H. 99
 Lefèvre J. B 270
 Lehnartz E. B 204
 Lenoir J. V 592
 L'Eplattenier F. V 441, 595
 Lerch P. 1; V 548
 Levich V.G. B 142
 Lewin M. B 447
 Liehr A.D. B 109
 Linde H. 131
 Lipson H. B 167
 Lister J.H. B 601
 Little L.H. B 484
 Lohs K.H. B 110
 Ludewig R. B 110
 Luijten J.G.A. B 108
 Lüllmann R. B 446
 Lüssi H. 82
 Lüthi Max, M 32

Lüttringhaus A. B 207
 Lygin V.I. B 484
 Lyle R.E. B 601

M

Maddox M.L. B 108
 Madroñero R. B 601
 Maier H.G. B 270
 Maier L. V 590
 Maitlis P.M. B 207
 Malangeau O. 270
 Malik S. 544; V 595
 Malissa H. B 410
 Malysheva T.V. B 484
 Manassen J. B 143
 Mannweiler U. 321
 Mantsch H. B 601
 Manuel T.A. B 108
 Manz U. 329
 Margerison D. B 482
 Margoliash E. B 110
 Marion J.P. 511
 Mark H. 49; Erratum, 144
 Mark H.F. B 410, 484
 Markovitz H. B 271
 Marti R. V 443
 Martin H. B 602; V 439
 Martin H.D. V 194
 Martin P. 163
 Martin R.H. 134
 Martinelli P. 151
 Marxer A. V 590, 591, 592
 Maßmann H. 217
 Mathéy A. 388
 Mattingly G.E.G. B 481
 Mattock G. 209; B 107
 Mayer R. B 601
 Mayrhofer O.L. V 550
 Mazières C. V 200
 McCleverty J.A. B 43
 McGarvey R.R. B 109
 Meites L. B 204
 Melmed A.J. B 603
 Meyer H.-R. 65
 Mießner H. B 604
 Miličević B. V 589
 Milner P.C. B 486
 Mislów K. B 207; N 512
 Möckel K. B 601
 Möhler K. V 550
 Molinari E. V 267
 Monnier D. 546, 581; V 442, 552, 597, 598
 Monnier R. 575; V 590
 Morgan A.I. jr. 280
 Moser K. 94
 Moussebois C.H. V 38
 Müggler-Chavan F. 27; V 551
 Müller E. B 206
 Müller H. 65
 Müller-Warmuth W. B 485
 Munier R.L. B 270
 Münzel H. 125

N

Nesmeyanov A.N. B 270, 485
 Neuer H. B 482
 Neukom H. V 552
 Newman D.W. V 595
 Newman J. B 486
 Newman M.S. B 207
 Nielson S.O. B 111
 Nitschmann Hs. 464; M 33
 Noble A.C. B 601
 Noll W. B 271
 Noskow A.A. B 486
 Nuffield E. B 271
 Nylen P. B 108

O

Oklobdzija M. V 592
 O'Laughlin J.W. B 141
 Olivé S. 89
 Oliver E.D. B 43
 Olivier J.P. B 109
 Onak T. B 108
 Opitz R. B 143
 Orchin M. B 143
 Ornstein L. B 42
 Osbond J.M. B 108
 Oswald J. 421
 Othmer, B 141, 271
 Otten C. V 476
 Ovenden P.J. B 142
 Owen J.A. B 446

P

Painter T.J. V 552
 Panizzi L. 131
 Páris M. B 516
 Pauson P.L. B 555
 Pavlotskaya F.I. B 484
 Pawlow K.F. B 486
 Payne D.S. B 481
 Pearl I.A. B 555
 Pearson M.S. B 204
 Pecher J. 134
 Pellerin F. B 270
 Perkins M.J. B 604
 Peschk G. 537
 Peterlin A. V 34, 35
 Peters R.H. B 447
 Peterson G.E. B 109
 Phillips V.A. B 603
 Piancattelli G. 131
 Pick J. B 111
 Piersma B. B 602
 Pilz I. 99
 Pinell R.P. B 481
 Pines H. B 143
 Pliml J. B 601
 Pollak P. 313
 Pollister A.W. B 42
 Polukarov Y.M. B 486
 Poole C.P. B 483
 Popp F.D. B 601
 Poulsen Nautrup E. B 205, 207

Pouradier J. 560
 Preston F.J. B 483
 Preuß H.W. B 142
 Prinzbach H. 472; B 601; V 194, 587, 588, 589
 Privett O.S. B 108
 Prue J.E. B 411
 Prystaš M. B 601

Q

Quin L.D. B 481

R

Rabald E. B 446
 Rado C.T. B 142, 483
 Ravve A. B 602
 Reed R.I. B 42
 Rees C.W. B 604
 Reeves R.D. B 486
 Reich G. B 110
 Reimer L. B 410
 Renner U. 134
 Rey E., Erratum, 112
 Richards F.M. B 110
 Richards J.V. B 203
 Richarz W. 388
 Richter H. B 168
 Rickli E.E. 464, 527
 Riddiford A.C. B 142
 Riethmann J. 361
 Rijkens F. B 108
 Ringbom A. B 516
 Rist G. V 596
 Rivier J. V 194
 Robinson J.W. B 140
 Robinson P.L. B 604
 Rohr W. B 483
 Romankow P.G. B 486
 Roß S. B 109
 Ruch F. B 42
 Rufer A. 363
 Ruff J.K. B 602
 Ruske W. B 141, 555
 Rysselberghe P. van, B 602

S

Saha J.G. B 601
 Sallaly M. 301
 Salzmann U. V 591
 Sargeson A.M. B 109
 Sattelmeyer R. 91
 Schaefer J.P. B 485
 Schäfer K. B 447
 Schaltegger H. 94
 Scheele W. 180
 Scheibe G. B 601
 Schejter A. B 110
 Schemjakin M.M. B 483
 Schiele C. 413
 Schiller E.L. B 446
 Schlosser M. B 483
 Schlunegger U.P. V 39
 Schmid H. V 595

VIII

Schmidhauser P. 361
 Schmidt H. B 411
 Schmidt L.S. B 108
 Schneider C.H. V 587
 Schnyder B. 96
 Scholda R. V 267
 Scholer A. 163
 Scholes I.R. B 410
 Schormüller J. B 556
 Schramek H. 361
 Schuler M. 342
 Schulz M. B 601
 Schumacher E. 426
 Schumann K. B 143
 Schuster C. 46
 Schütze H. 274
 Schwab G.-M. V 40
 Seaborg C.T. B 447
 Seiffert C. B 207
 Seiler J. 468
 Semjonow A.G. B 111
 Shalaby R.A. 462
 Shaw B.L. B 486
 Shimizu M. V 598
 Shore S.G. B 602
 Shudel P. V 593
 Shull C.G. B 603
 Siebert G. B 204
 Siegel H. B 143
 Siemes W. B 410
 Sierp F. B 484
 Sigel H. 489
 Signer R. 96
 Sillescu H. B 143
 Simon H. V 38
 Simon W. B 485
 Singer F. B 43
 Singer S.S. B 43
 Singh J.A. 28
 Sinha S.P. B 43
 Sivak A. V 267
 Slamnik M. V 592
 Slates H.L. 468

Snell F.D. B 482
 Sobotka H. B 446
 Sokolik R.A. B 270
 Sollberger U. 349
 Solms J. 169
 Solomon D.H. B 482
 Sosnovsky G. N 512
 Souci S.W. B 556
 Spiteller G. B 141, 601
 Staab H.A. B 483
 Stafford S.L. B 108
 Standen A. B 141, 271
 Stark B.P. B 603
 Steinberg H. B 410
 Steinitz K. B 447
 Stewart C.P. B 446
 Stewart D.C. B 141
 Stoll M. V 39
 Stoller H.J. V 596
 Stone F.G.A. B 108, 207
 Strahlmann B. 566
 Stranks D.R. B 206
 Stuart H.A. B 485
 Suhl H. B 142, 483
 Sunderland E. B 108
 Šunjić V. V 592
 Sury M.v. 363
 Synowietz C. B 555
 Syz W. 321

T

Talibudeen O. B 481
 Tamm C. C 432
 Tedder J.M. B 601
 Teyssié P. V 475
 Thaler H. V 551
 Thierfelder, B 204
 Thomas A.F. V 594
 Thomas J.M. B 483
 Thomas U.B. B 486
 Thomas W.J. B 483
 Thonet E. V 267
 Thyagara'-Jan B.S. B 601

Tobias W. B 486
 Tölgyessy J. B 603
 Tomizuka C.T. B 603
 Treibs W. 538; V 592
 Trüb U. 353
 Truesdell C. B 271

U

Ulich H. B 206
 Uphoff W. B 203

V

Van Binst G. V 38
 van der Kerk G.J.M. B 108
 Veh G.v. V 194
 Vermilyea D.A. B 602
 Vieweg R. B 107
 Vogel H. B 142
 Vogel J. V 551
 Vogel P. 472; V 194
 Vogel W. B 203
 Volkmann H. B 482
 Vuataz L. 27

W

Wachtel A.W. B 42
 Wagner C. B 142
 Wagner G. B 482
 Wagner I. V 267
 Waldvogel G. V 38
 Waley S.G. B 110
 Walker L. 321
 Wallhäußer K.H. B 411
 Walling C. B 204
 Weber H.C. 278
 Weber S. 468
 Weck A.L. de, V 587
 Weeds S.M. B 601
 Weibel M. B 109
 Weigel K. B 109
 Weiß W. B 481
 Weißberger A. B 206

Wendler N.L. 468
 Wenger T. 94
 Wenglowski G.M. B 602
 West R. B 108, 207
 Whitehead T.P. B 447
 Wiechert R. V 38
 Wieland P. V 587
 Wieland T. 582
 Wilkinson G. B 601
 Willbalm B. V 39
 Williams R.J.P. B 109
 Williams R.O. B 603
 Williamson S.M. B 43
 Winkler R. V 592
 Winkler R.E. 578
 Winkler-Keller H. V 598
 Winter M. V 39
 Winterhalter K.H. V 436
 Wittfoth A.M. B 205
 Witting G. B 207, 447
 Wojewodski W.W. B 111
 Wolf W. B 206
 Woolfson M.M. B 167
 Woroshow N.N. B 111
 Wuest H. V 441
 Wunsch K.H. B 601
 Wyler O. V 550

Y

Young L. B 602

Z

Zacherl H.K. B 410
 Zahn U. 145
 Zahradnik R. B 601
 Zaugg H. 464
 Zemann J. B 110
 Zeuthen E. B 42
 Ziemann J. B 143
 Zobel F.G.R. B 602
 Züger E. 336
 Zymalkowski F. B 168

Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

- Absorptionsanalyse, Über flammenlose atomare –, V 597
- Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet, B 484
- Absorption Spectroscopy, Atomic –, B 140
- Abwässer, Gewerbliche und industrielle –, B 484
- Abwasserbehandlung, Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und deren Beseitigung durch –, 356
- Abwasserbiologischer Einführungskurs, in München, 4. bis 8. März 1968, N 512
- Abwasserbiologischer Herbstkurs, in München, 2. bis 6. Oktober 1967, N 136
- Académie de médecine, Paris, C 405
- Academy of Sciences of USSR, Institute of General and Inorganic Chemistry, Moskau, N 192
- Accounts of Chemical Research*, N 584
- Achema 1967 (15. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni, N 101, 136, 164, 165
- Achema-Jahrbuch 1965/1967, N 165
- ACHENBACH H. V 196
- acide caféique, Hydroxylation aromatique de l'– par la peroxydase, V 552
- Acidität, Anwendung der Hammett-Gleichung auf die – von 3-Brom-1,2,4-triazolen, 159
- Acids, Polyunsaturated –, B 108
- ACKERMANN H. M 104
- Acta Chimica Sinica*, N 102
- Actein, The Structure of –, 130
- activation, L'analyse par – aux photons γ et particules chargées, 116
- Activation Analysis, Neutron –, 113
- activation, Dosage du silicium dans une huile minérale par – aux neutrons rapides, 544; V 597
- Activator, Solubilization of a Tissue-Bound – of Plasminogen under Physiological Conditions, 462
- Adox Fotowerke Dr. C. Schleußner GmbH, Frankfurt am Main, N 475
- Absorbed Species, Infrared Spectra of –, B 484
- Adsorption, On Physical –, B 109
- Adsorptionseigenschaften, Über physikalische Vergiftung und – von Feststoffkatalysatoren, 382
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 16, B 143
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 9, B 446
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 4: Electrochemistry, B 142; Vol. 5: Electrochemical Engineering, B 486
- Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, 7, 8, B 601
- Advances in Material Research, Vol. 1: Experimental Methods of Material Research, B 603
- Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 3, B 108; Vol. 4, B 207
- Advances in Protein Chemistry, Vol. 21, B 110
- AEBI H. C 474
- Aerograph Gas Chromatography; 5th Varian –, Symposium in Genf, 1. Dezember 1966, V 38
- Aerosol-Kongreß; 6. Internationaler – in Westberlin, 15. bis 19. September 1967, N 405
- Afco S.A., La Tour-de-Peilz, V 551
- Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, N 547
- Agrotechnologen-Vereinigung, N 30
- AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), N 264
- Akademie der Wissenschaften der UdSSR, C 405
- Akute Vergiftungen, B 110
- Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, C 547
- alcalino-terreux, Contribution à l'étude de l'hydrolyse basique des orthophosphates –, V 590
- aliphatischer Diazoverbindungen, Zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse –, V 592
- Alkali-Catalyzed Self-Condensation of Isophorone, The –, 260
- Alkaloids, Indole –, 133
- Alkohol für die Herstellung von Tensiden, Ein neuer synthetischer –, V 443
- Alloys, Analyses of Copper and its –, B 410
- Alloys; Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, Rhenium, and Their – in the Temperature Range 1500–3000°K, 290
- Aluminium; The Organic Compounds of Boron, –, Gallium, Indium and Thallium, B 270
- Aluminium, Verbesserte Metallqualität von – für die Halbzeugherstellung, 321
- Alusuisse (Schweizerische Aluminium AG), Neuhausen, 306; M 33
- Walliser Werke, Chippis, 321
- amalgamation, Séparation rapide de l'argent par échange rédox avec le mercure et –, V 442
- ambréinolide; Synthèses stéréosélectives de deux trioxydes $C_{18}H_{30}O_3$ stéréoisomères, d'– et de sclaréol-lactone à partir de dérivés du (+)-manool, V 441
- American Cancer Society, C 163
- American Chemical Society, C 101, 262; N 584
- American Chemical Society Award in Enzyme Chemistry, C 262
- American Society of Biological Chemists, 500
- AMIET J.-P. C 474
- Amino Sugars; The –, Vol. II B: Metabolism and Interactions, B 205
- α -Aminoalkylierung von weißem Phosphor, V 590
- AMMANN H. 560; C 262; N 192
- ammoniac liquide; Symposium international sur la chimie et le froid dans l'industrie chimique (I'–), in Nizza, Dezember 1967, N 164
- Amorphe Polyamide aus Terephthalsäure und verzweigten Diaminen, 65
- Amts- und Spital-Apotheker, Gesellschaft der Schweizerischen –, V 437
- analyse par activation aux photons γ et particules chargées, L'–, 116
- Analyse und Chemie der Schmelzen, Tagung in Freudenstadt, 9. bis 11. Mai 1967, N 101
- analyse chimique et leurs applications industrielles, Progrès récents en –, N 435
- Analyse, Über flammenlose atomare Absorptions-, V 597
- Analyse; Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen –, 6. Band, Teil C: Enzyme, B 204
- analyse, Méthodes d'– par fluorescence X au moyen des radioisotopes, 151
- analyse, Progrès récents de la chimie organique et –, V 549
- Analysen, Die – mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Titrationen, 16
- analyse thermique: Quelques applications originales de l'Analyse Thermique Différentielle en chimie inorganique, L'–, V 200
- analyse thermique différentielle; Une méthode d'– pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application au système cryolithe-alumine, 572; V 590
- Analysen, Die Verwendung von Rechenautomaten für radiochemische –, 125
- Analyses of Copper and its Alloys, B 410
- analyses radiochimiques, Réactions d'échange isotopique et –, 148

- Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical -, Vol. 2 and 3: General Techniques F-O, P-Z, B 482
- Analysis, Neutron Activation -, 113
- Analysis of Radioactive Materials, Chemical -, B 484
- Analytica 68; Internationale Fachausstellung, in München, 29. April bis 2. Mai 1968, N 584
- Analytical Chemistry, B 141
- Analytical Chemistry; International Series of Monographs in -, Vol. 29: Radiometric Titrations, B 603
- Analytical Chemistry; Treatise on -, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 4, B 143
- Analytik der Lebensmittel, B 556
- analytique, Les complexes en chimie -, B 516
- analytique; Etude - du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse, 578; V 598
- analytique; Mises au point de chimie - organique, pharmaceutique et bromatologique, quinzième série, B 270
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, M 32, 33; N 512; V 549
- Analytische Chemie, Fachgruppe - der Gesellschaft Deutscher Chemiker, N 405, 406
- analytischen Chemie, Radiochemische Methoden in der -, 1, 113, 145
- Analytische Chemie in Theorie und Praxis, Band 1: Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung, B 269
- Analytische Methoden der anorganischen Chemie, B 207
- ANDEREGG G. C 263
- ANDRÉ M. C 434
- anionischen Kopolymerisation, Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von Monomeren bei der -, 89
- Anlagen, Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Emissionen industrieller -, 285
- Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band II: Reaktion in und an festen Stoffen, B 207
- Anorganische Chemie, B 601
- anorganischen Chemie, Analytische Methoden der -, B 207
- anorganischer und organischer Verbindungen, Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung -, 247
- anorganischen Phosphor/Stickstoff- π -Systemen, Untersuchungen über *d*-Orbital-Effekte in -, V 35
- Anthracen, Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasenoxydation von -, 377
- Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen, Ein neues Prinzip zur Herstellung von -, 575; V 592
- Anthrachinonfarbstoffes, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines -, 96
- Antimons, Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen -, 541; V 595
- Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Die -, B 111
- Apotheker, Gesellschaft der Schweizerischen Amts- und Spital-, V 437
- Apotheker-Fachmesse; Internationale -, in Basel, 13. bis 17. Juni 1968, N 584
- Apothekerverein, Schweizerischer -, C 433; N 584
- Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik, B 483
- Apparatewesen, Europäische Forschung im chemischen -, N 165
- Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol, Eine industrielle -, 361
- Applications of Mass Spectrometry to Organic Chemistry, B 42
- Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, N 31
- Arbeitsgemeinschaft Korrosion, N 512
- Arbeitsschutz; Ausstellung und Konferenz über - und Arbeitsmedizin, in Düsseldorf, 15. bis 18. November 1967, N 165
- Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten, Verhütung von -, N 263
- argent, Séparation rapide de l' - par échange rédox avec le mercure et amalgamation, V 442
- Argiles, Association Internationale pour l'Etude des - (A.I.P.E.A.), N 264
- ARIGONI D. C 136
- Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln; Fortbildungskurs über -, in Zürich, 4. und 5. April 1967, N 30
- Aroma; Synthesis of Ethyl-trimethylpyrazine, a new Constituent of Cocoa -, 510
- Aromaten, Nebenprodukte bei der Nitrierung von - und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung, 356
- aromatic molecules, Photoreactions of -, V 435
- aromatiques, Constituants - de cacaos de diverses provenances, V 551
- aromatique, Hydroxylation - de l'acide caféique par la peroxydase, V 552
- aromatischer Radikationen, Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie -, V 589
- aromatische Verbindungen, Über neue Silicium-, V 589
- arome de café, Application du couplage chromatographie en phase gazeuse/chromatographie sur couche mince à la caractérisation et à l'identification des constituants d'un -, V 39
- Artos-Forschung, Hamburg, N 405
- arylhydrazone, Substituierte Glyoxalimin-, 27
- Arzneimittelforschung; Internationales Symposium über -, in Montreal, 12. bis 14. Juni 1967, N 165
- Ascorbinsäure, Zur Bestimmung der Gesamt- - in Wein, V 551
- Aspergillus niger*, Untersuchungen über die pektolytischen Enzyme von -, V 552
- Asphalts; Bituminous Materials: -, Tars and Pitches, Vol. III, B 141
- Assoziation von Makromolekülen, 53
- Äthylbenzols («gesättigte Oligostyrole»), Stufenweise Synthesen von Homologen des -, 91
- Äthylbenzol; Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in -, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan, 94
- «Atome für den Frieden»-Preis 1967, C 547
- atomare Absorptionsanalyse, Über flammenlose -, V 597
- Atomabsorptionsspektrometrie, Heutiger Stand der -, 217
- Atomenergie-Organisation, Internationale -, N 165, 584
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für -, 1; N 101, 192, 434, 475, 512
- Atomforschungszentrum Harwell (England), C 547
- Atomic Absorption Spectroscopy, B 140
- Austauscher; Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartig an Kunstharz gebundenen Bausteinen, 581
- Automatik, Schweizerische Gesellschaft für -, N 512
- Automatischer Dokumentationsdienst der Euratom, N 31
- Award in Biological Chemistry, C 262
- Award for Creative Work in Synthetic Organic Chemistry, C 262
- Award in Petroleum Chemistry, C 262

B

- Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (BASF), Ludwigshafen am Rhein, 45; C 29; M 103, 104, 407
- Ammoniaklaboratorium, 235
- Bakteriophagen, Genetische Kontrolle der «Biosynthese» eines -, V 200
- BALKE S. N 165
- BALLI H. M 103; N 263, 511, 548
- BANGERTE F. 89
- Barium; The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and -, B 485
- BARTH T.F.W. C 583
- Basler Chemische Gesellschaft, 449; N 30, 101, 192, 263, 511, 547, 583; V 40, 200, 438, 439
- Battelle, Institut -, Genève, C 434; N 101, 547

- BATZER H. M 407
Walther-Bauersfeld-Gedächtnispreis, C 136
- BAUMANN H. M 103
- Bayer AG; Farbenfabriken -, Dormagen (Niederrhein), N 30
- Bayer AG; Farbenfabriken -, Leverkusen, M 103, 104, 408; N 30, 101
- Bayer; Farbenfabriken -, Abteilung Angewandte Physik, Leverkusen, N 164
- Bayer-Prozeß, Über die Kieselsäure im -, 306
- Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München, N 136, 512
- BEHBENS S. N 165
- Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik, B 486
- Beiträge zur Licht- und Elektronenmikroskopie, B 482
- Mercel-Benoist-Preis 1951, C 432
- 1960, C 100
- 1966, C 583
- Benzinkohlenwasserstoffen, Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von - mit Wasserdampf im Röhrenreaktor, 368
- benzothiazoline, Structure et réactivité de la -, V 476
- Berechnungen an fluoro-aromatischen Verbindungen, SCF-MO-, V 590
- BERG W.F. 431
- Berner Chemische Gesellschaft, N 30, 101, 192, 263, 527, 547, 583; V 37, 137, 440, 477, 548
- Berner Hochschule, CARL EMANUEL BRUNNER (1796-1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der -, 566
- BERTHOLD R. V 589
- Berufskrankheiten, Verhütung von Arbeitsunfällen und -, N 263
- Beryllium; The Organic Compounds of Magnesium, -, Calcium, Strontium and Barium, B 485
- Beständigkeit der Werkstoffe, Chemische -, B 446
- Bestimmung der Gesamt-Ascorbinsäure in Wein, Zur -, V 551
- Bestrahlung von Lebensmitteln, Forschungsprojekt für die - in der Schweiz, N 165
- Bestrahlungszentrum in Schwerzenbach-Zürich, N 102
- BETHE H.A. C 546
- Betontechnologie - Standortbestimmung für die Schweiz, 353
- BICKEL M. C 164
- BICKEL M.H. C 547
- BIEDERMANN G. C 192
- BIEMANN K. M 32
- Biguaniden, Über eine neue Methode zur Herstellung von -, V 589
- Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen, 557; V 587
- Bildung der Steringlycoside, Zur - in grünen Blättern, C 595
- Biochemie Kundl, Tirol, C 30
- Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für -, M 32
- Biochemische Analytik, Tagung in München, 29. April bis 2. Mai 1968, N 584
- Biochemischer Gesellschaften, Föderation Europäischer -, N 193
- Biochemische Vereinigung Bern, V 436, 549
- Biochemistry, European Journal of -, N 193
- Biological Research; Physical Techniques in -, Vol. 3, Part A: Cells and Tissues, B 42
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, 133
- Biologische Chemie, Deutsche Gesellschaft für -, N 583, 584
- Biology, Chemical Carcinogenesis and Molecular -, B 203
- Biosynthese der Flavonoide, Neuere Untersuchungen zur -, V 138
- Biosynthese, Genetische Kontrolle der «-» eines Bakteriophagen, V 200
- Biosynthese und Stoffwechsel der Cyclite, V 267
- Bis-homo-cyclobutadien-System, Cycloadditionen an das -, V 588
- BITTERLI E. C 136
- Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches, Vol. III: Coal, Tars and Pitches, B 141
- BLANC B.-H. C 192
- Blättern, Zur Bildung der Steringlycoside in grünen -, V 595
- blés durs et blés tendres, Différenciation des - par chromatographie en phase gazeuse, V 551
- Blood Transfusion Service of the Swiss Red Cross, Berne, 464
- BOISSONNAS R.A. N 511
- Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft, Wien, V 267
- BORBÉLY F. C 433
- Boron; The Organic Compounds of -, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, B 270
- BOSSHARD R. C 136
- BOURGAUD P. C 29
- BOVET D. C 474
- BRACHEL H. v. M 103
- BRACHET J. C 474
- BRAGG L. C 546
- BRANDENBERGER E. M 33
- BREITENBACH J.W. N 30
- BREITENBACH W. M 407
- Brennstoffelemente; Internationale Tagung über -, in Brüssel, 19. bis 23. Juni 1967, N 192
- BRESLOW R. N 547
- Brewex 68 (International Brewing, Bottling and Allied Trades Exhibition), London, 22. bis 26. April 1968, N 475
- BRICOUT J. 511
- British Biochemical Society, C 29
- Brooks Nadelventile und Durchflußregler, 487
- 3-Brom-1,2,4-triazolen, Anwendung der Hammett-Gleichung auf die Acidität von -, 159
- Bromoketones, Reductive Debromination of α - and α,α -Dibromoketones with N,N-dimethylaniline, 464
- BRUNNER, CARL EMANUEL - (1796-1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner Hochschule, 566
- BRUNNER H.H. C 136
- Brüsseler Messe; 41. Internationale -, 20. April bis 1. Mai 1968, N 435, 584
- Bücher, Weitere eingegangene -, 44, 112, 143, 168, 207, 271, 411, 447, 486, 516, 566, 604
- Bücherbesprechungen, B 42, 107, 140, 167, 203, 269, 410, 446, 481, 516, 555, 601
- Bücherrezensenten:
- AEBI F. 446, 603
- AEBI H. 43, 111, 447
- AMMANN E. 555
- AMMANN H. 110, 140
- ARM H. 206, 555
- BÄR P. 410
- BAUMCARTNER E. 270, 556
- BERNHARD K. 108
- BORBÉLY F. 110
- BROCHON R. 270
- BRUNNER M. 269
- BUCHER H. 107
- BÜRCIN A. 204
- BUSER HJ. 485
- CARNAL H. 484
- CHERBULIEZ E. 205, 481
- CLERC J.T. 143, 205, 484
- ELIAS H.-G. 482, 602
- EUGSTER C.H. 485
- FALLAB S. 109, 601, 604
- GÄUMANN A. 44
- GEIER G. 43
- GERSON F. 111
- GIOVANOLI R. 411, 482
- GRAUER R. 207
- GRÜN F. 271
- GUNTEN H.R.v. 484
- GÜNTHER Hs. H. 109
- GUT G. 203, 483
- GUYER A. jr. 43, 270, 410, 486, 604
- GUYER P. 143, 483
- HANIOTIS Z. 483
- HERRMANN R. 43
- HOPFF H. 108, 141, 205, 271, 410, 484
- HUBER K. 142, 203, 206, 486, 602
- HÜGI T. 110
- JANJC D. 112
- JØRGENSEN C.K. 43
- KISTLER P. 411
- LERCH P. 44, 141, 447, 603
- LEUCHTENBERGER CÉCILE, 203
- LUDI A. 484

- MARXER A. 206, 601
 MONNIER D. 204, 482, 516
 MORGENTHAUER J.J. 207
 NIKLAUS U. 142
 NITSCHMANN Hs. 167
 NOWACKI W. 167, 271
 OESTERLE K.M. 108, 109, 482
 PASCUAL C. 143
 POSTERNAK T. 205
 PRIMAS H. 43, 142, 143, 483
 REY E. 143, 205, 555
 RICKLI E. E. 204
 SCHALTEGGER H. 168, 203, 205, 206
 SCHETTY G. 447
 SCHINDLER O. 207, 270, 483, 603, 604
 SCHINDLER P. 207
 SCHINDLER R. 446
 SCHLUNKE H.-P. 142
 SCHMID K. 108
 SCHMIDT E. 203, 204
 SCHNEIDER W. 602
 SCHWARZENBACH G. 411, 486
 SEIBL J. 42, 141
 SEMENZA G. 516
 SIMON W. 111, 140, 485
 STAMM O. 206
 STAMM O. A. 111
 ŠTEFANAC Z. 107
 THÜRKAUF M. 486
 TÜLLER N. 483
 VÖLLMIN J. 484
 WEHRLI H. 108, 207
 WELKER I. 411
 WINTERHALTER K.H. 447
 ZEHENDER F. 484
 ZEISS H.H. 270, 271, 481, 485, 556
 ZOLLINGER H. 410, 446, 447
 ZÜRCHER R. F. 485
- Max-Buchner-Forschungsförderung, C 29
 BÜHRLE D. N 102
 Bunsen-Denk Münze, C 405
 BURRI W. M 406
 BUSER THERESE, M 33
 BUTENANDT A. C 546
- C**
- CABANE G. 125
 cacaos de diverses provenances, Constituants aromatiques de -, V 551
 CADOGAN J.I.G. C 263
 café; Application du couplage chromatographique en phase gazeuse / chromatographie sur couche mince à la caractérisation et à l'identification des constituants d'un arôme de -, V 39
 caféique, Hydroxylation aromatique de l'acide - par la peroxydase, V 552
 Cairo University, Faculty of Engineering, 301
 calcification; Sur les réactions de synthèse des phosphates basiques de calcium, comme base d'une étude physicochimique de la -, V 548
 calcique, Synthèse d'hydrolyse - par double décomposition à pH constant, V 590
 Calcium; The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, -, Strontium and Barium, B 485
 Calicen - Sesquifulvalen, V 589
 Callichilin, Die Konstitution des -, V 595
 Canada; Medical Chemistry Group des Chemical Institute of -, N 165
 CANTOW H.-J. N 263
 Carbinolen, Über eine neue Ringschlussreaktion mit Grignard -, V 592
 Carboanhydrasen, Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat-Hydrolasen (-) aus menschlichen Erythrocyten, 527
 Carbonat-Hydrolasen (Carboanhydrasen), Fermentchemische Charakterisierung von - aus menschlichen Erythrocyten, 527
 carbone, Les hydrates de - dans la gélatine, 560
 Carbonium Ions; Internationales Symposium über physikalische organische Chemie, in Athen, 26. bis 30. Juni 1967, N 164
 Carcinogenesis, Chemical - and Molecular Biology, B 203
 Carotinoiden, Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen - in der Lebensmittel- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie, 329
 Cassella, Frankfurt am Main, M 103
 Catalase, The Heterogeneity of -, V 549
 Catalysis, Advances in - and Related Subjects, Vol. 16, B 143
 Catalysis, Introduction to the Principles of Heterogeneous -, B 483
 Catalyzed, The Alkali- - Self-Condensation of Isophorone, 260
 Cations, Glass Electrodes for Hydrogen and other -, B 485
 Cation-Responsive Glass Electrodes, The Properties and Application of -, 209
 CEA, Saclay, 125
 Cebedeau (Belgisches Institut für wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Wasserchemie, N 192
 CEFIC (Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique), 478
 Cells and Tissues, B 42
 Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, Lyon, N 406
 Centre d'Etudes Nucléaire, Saclay, Section des Applications des Radioéléments, 151
 Centre d'examen complémentaires de la Préfecture de la Seine, V 38
 Centre d'Information et de documentation (CID), N 31
 Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (France), Laboratoire de Chimie des Radiations, 454; N 30
 - Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, V 593
 - Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Vitry (France), 116
 CHAPIRO A. N 30
 CHARDONNENS L. N 434
 CHARLESBY A. M 408
 Chelaten, Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)- - mit molekularem Sauerstoff, 538; V 595
 Chemical Analysis of Radioactive Materials, B 484
 Chemical Carcinogenesis and Molecular Biology, B 203
 Chemical Encyclopedia, Kingzett's -, B 206
 Chemical Engineering, Horizons in -, 278
 Chemical Engineering, Mathematical Modelling in -, B 484
 Chemical Engineering in der photochemischen Industrie, 311
 Chemical Society, London, C 263; N 264
 Chemical Technology, Encyclopedia of - (KIRK-OTTMER), Vol. 10, B 141; Vol. 11, B 271
 Chemie und Fortschritt, Schriftenreihe des Verbandes der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt am Main, N 102, 165
 Chemie, Gilt die Gleichung: Leben = Physik + - ? 176
 Chemie des Holzes, B 107
 Chemie des Ingenieurs, B 270
 Chemie in unserer Zeit, N 102, 193
 Chemie-Dissertationen 1966, 189
 Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing (Oberösterreich), M 408
 Chemie-Ingenieure, Treffpunkt für - in New York, N 264
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, M 32; N 164, 264, 548; V 585
 Chemiker, Der -, V 201
 Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, C 474, 546; N 30, 31, 101, 102, 405, 406, 434, 584
 Chemiker HTL, M 33; V 201
 Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter -, V 201
 Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, C 163; N 101, 405, 548; V 36
 Cheminvesta AG, Zürich, 321
 Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, B 446
 Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
 Chemische Gesellschaft in der DDR, C 29; N 136
 Chemische Gesellschaft Freiburg, N 434, 511, 583; V 598
 Chemische Gesellschaft Zürich, 176; N 30, 101, 192, 263, 547, 583; V 40, 194, 267
 chemische Industrie, Schweizerische -, 40, 106, 138, 166, 201, 268, 408, 444, 479, 513, 553, 599
 Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für -, 42, 107, 140, 167, 202, 269, 274, 404, 409, 446, 481, 515, 554, 601; C 100, 434, 547, 583; M 32, 33; N 512

- Chemische Industrie zwischen Stabilität und Wachstum, Die -, N 102
- Chemische Landesuntersuchungsanstalt, Sigmaringen, V 552
- chemische Reaktivität, Physikalische Chemie und das Problem der -, V 598
- Chemische Technik; Europäisches Treffen für -, in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni 1967, N 136, 164
- Chemische Werke Hüls, Marl (Deutschland), M 408; N 511, 547
- Chemisches Zentralblatt, C 546
- Chemisch-technisches Praktikum, B 203
- Chemistry of Lignin, The -, B 555
- Chemistry of Natural Products; The -, Vol. 6: The Chemistry of the Vitamins, B 447
- Chemistry of Organic Film-Formers, The -, B 482
- Chemistry of the Vitamins, The -, B 447
- Chemotherapie; Sterilisation, Desinfektion, Konservierung, -, B 411
- CHERBULIEZ E. M 406
- chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de -, quinzième série, B 270
- chimie moderne; Fondement de la -, vol. 1: Les éléments transuraniens artificiels, B 447
- chimie physique, Recueil de problèmes de -, B 111
- Chinazolin und Chinoxalin; Grignard-Reaktionen am Phthalazin, -, V 590
- Chinazolon und Chinoxalon; Grignard-Reaktionen mit Phthalazon, -, V 591
- Chinoxalin; Grignard-Reaktionen am Phthalazin, Chinazolin und -, V 590
- Chinoxalon; Grignard-Reaktionen mit Phthalazon, Chinazolon und -, V 591
- Chlorierung von Essigsäure, Über die Kinetik der -, 388
- Chlorophyllase, Beitrag zur Charakterisierung der -, 466
- chromatographie, Différenciation des blés durs et des blés tendres par - en phase gazeuse, V 551
- Chromatographie; 4. Internationale Tagung über Trennmethode unter besonderer Berücksichtigung der -, in Heidelberg, 10. bis 13. Oktober 1967, N 101, 406
- Chromatographie; Die Kopplung der Gas- mit der Dünnschicht-, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer, 235
- chromatographie en phase gazeuse/chromatographie sur couche mince; Application du couplage - à la caractérisation et à l'identification des constituants d'un arôme de café, V 39
- chromatographique, Effet de la température sur l'efficacité de la séparation - de certaines paires de terres rares, 188
- Chromatography, Programmed Temperature Gas -, B 111
- Chromatography Symposium 1966, V 38
- Chronik, C 29, 99, 135, 163, 192, 262, 405, 432, 474, 511, 546, 583
- Ciba AG, Basel, 99, 112, 144, 168, 187, 208, 272, 412, 448, 473, 488, 510, 535, 604; C 99, 100, 474; M 33, 103, 104, 407, 408; V 587, 589, 590, 591, 592
- Farbstoffe und Musterkarten, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 488, 604
- Farbstoffabteilung, 473, 510, 535
- Forschungslaboratorien, 187
- Ciba-Medaille der Ciba Laboratories Limited, Horsham (England), C 29
- Ciba Photochemie AG, Fribourg, 311, 426; N 30, 192, 434, 583
- CID (Comité International des Dérivés Tensio-Actifs), N 512
- CITCE (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques), Tagung in Istanbul, 12. bis 16. September 1967, N 102
- Tagung in Detroit, 22. bis 27. September 1968, N 137, 435
- Clay Society of Japan, N 264
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 9, B 446
- Coal, Tars and Pitches, B 141
- Coating, Modern Surface -, B 108
- COCKCROFT J.B. C 547
- Cocoa Aroma; Synthesis of Ethyltrimethylpyrazine, a new Constituent of -, 510
- Codex Alimentarius, M 34, 407
- COHN M. 500
- Collège de France, Laboratoire de chimie organique des Hormones, Paris, N 263; V 477
- Coloristen, Schweizerischer Verein der Chemiker-, C 163
- Columbia University New York, C 262, 547; N 547
- complexes en chimie analytique, Les -, B 516
- Complexes of the Rare Earths, B 43
- Compounds, Analytical Chemistry of Inorganic and Organic -, Vol. 4, B 143
- Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium; The Organic -, B 270
- Compounds of Germanium, Tin and Lead Including Biological Activity and Commercial Applications, B 481
- Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium; The Organic -, B 485
- Compounds of Transition Metals, B 270
- Condensation, The Alkali-Catalyzed Self- of Isophorone, 260
- CONE, 235
- Constituants aromatiques de cacao de diverses provenances, V 551
- COOK C.C. M 104
- Copesche Reaktion, Eine neuartige -, V 594
- Copper and its Alloys, Analyses of -, B 410
- CORBETT J.F. M 104
- Cornell University, Ithaca, C 262, 546
- CORNFORTH J.W. C 30, 511
- Corrosion Marine et des Salissures; II^e Congrès International de la -, in Athen, 20. bis 24. September 1968, N 164
- Corrosion; Phénomènes de - et d'Anticorrosion, Liège, 24. und 25. Mai 1967, N 164
- Corrosion and Protection of Pipelines; Europäische Tagung -, in London, 12. bis 14. Juni 1968, N 164
- COULSEN C.A. N 548
- couplage chromatographie en phase gazeuse/chromatographie sur couche mince à la caractérisation et à l'identification des constituants d'un arôme de café; Application du -, V 39
- COURVOISIER P. C 136
- CRUICKSHANK D.W.J. N 264
- cryolithe-alumine; Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application au système -, 572; V 590
- Crystal Growth; 2nd International Conference on -, in Birmingham, 15. bis 19. Juli 1968, N 475
- Crystal Structures, The Determination of -, B 167
- Crystalline State; The -, Vol. 3: The Determination of Crystal Structures, B 167
- CUNNINGHAM B.B. 125
- Current Contents of Chemical Sciences, N 137
- Current Studies of Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry, N 512
- CUYPERS M. 125
- Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève, V 441, 595
- Cyclite, Biosynthese und Stoffwechsel der -, V 267
- 1,3-Cycloadditionen, Neues über -, V 586
- Cycloadditionen an das Bis-homocyclobutadien-System, V 588
- Czechoslovak Academy of Science, Prag, M 408
- D
- Datenverarbeitung, Digitale -, N 164
- Datenverarbeitung, Forschungszentrum für elektronische - in Genf, N 137
- DAUDEL R. N 548
- DAVIS E.M.M. C 474
- Debromination of α -Bromo- and α,α -Dibromketones with N,N-dimethylaniline, Reductive -, 464
- Peter-Debye-Medaille für Physikalische Chemie, B 263
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), Frankfurt am Main, N 165, 406, 512
- Dechema-Erfahrungsaustausch, N 512
- Dechema-Jahrestagung, in Frankfurt am Main, Juni 1968, N 164

XIV

- Dechema-Medaille, C 474
 Dechema-Preis 1965, C 29
 Dechema-Werkstofftabellen, 14. Lieferung: Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, B 446; 3. Lieferung: Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, B 446
 DELAY A. V 590
 Depolymerization; Polymerization- of Tobacco Mosaic Virus Protein: Refinement of a Model, 460
 dérivés pentacarbonylés, Spectres infrarouges et réactivité des - de ruthenium et d'osmium, V 441
 Dérivés Tensio-Actifs; Comité International des -, Kongreß in Barcelona, 9. bis 13. September 1968, N 512
 DESIDERIO, 235
 Desinfektion; Sterilisation, -, Konservierung, Chemotherapie, B 411
 Destillation, Arbeitsgruppe - der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen, N 264; V 585
 Determination of Crystal Structures, The -, B 167
 DEUSCHEL W. N 434
 Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, C 511, 547; N 136
 Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum (DVAG), N 264, 435
 Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, C 405
 Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, C 474, 546; N 30, 31, 101, 102, 405, 406, 434, 584
 Deutsche Chemische Gesellschaft, 100 Jahre -, B 555; C 546; N 101
 Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, V 550
 Deutsche Forschungsgemeinschaft, 133, 537
 Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie, N 583, 584
 Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. N 164
 Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik, N 136, 434
 Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, N 584
 Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, C 583; N 475
 Deutsche Gesellschaft für Photographie, N 193
 Deutscher Ingenieurtag 1967, in Düsseldorf, 20. bis 22. September, N 31
 Deutsche Kinotechnische Gesellschaft, N 193
 Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, 537; V 266
 12. Deutsche Kunststofftagung, in München, 12. bis 14. April 1967, N 31
 Deutsche Mineralogische Gesellschaft, C 135
 Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, N 474, 584
 Deutsche Physikalische Gesellschaft, C 262
 DEYRIS M. 116
 Diabetologie, Europäische Gesellschaft für -, C 474
 Diaminen, Amorphe Polyamide aus Terephthalsäure und verzweigten -, 65
 Diazoverbindungen, Zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse aliphatischer -, V 592
 Dibromoketones, Reductive Debromination of α -Bromo- and α,α - with N,N-dimethylaniline, 464
 Didacta, in Hannover, 7. bis 11. Juni 1968, N 584
 - in Basel, Frühsommer 1970, N 584
 Dielectric Constant of Rolled Polyvinylidene Fluoride, V 35
 DIELS-ALDER, Synthèse de - en série résinique et études stéréochimiques, V 593
 Différenciation des blés durs et des blés tendres par chromatographie en phase gazeuse, V 551
 Differentialthermoanalyse, Auswertung und Problematik, 421
 Diffraction Methods, X-Ray -, B 271
 Diffusional Separation Processes: Theory, Design and Evaluation, B 43
 Digitalrechner; Lehrgang über Aufbau und Arbeitsweise der -, in Frankfurt am Main, 29. Mai bis 2. Juni 1967, N 192
 Digitaltechnik; Einführung in die -, Lehrgang in Augsburg, 25. bis 29. September 1967, N 474
 3,5-Dimethoxyhomophthalic Acid and its Transformation to Intermediates in Mold Metabolite Syntheses, 468
 dimethylaniline, Reductive Debromination of α -Bromo- and α,α -Dibromoketones with N,N-, 464
 DIMROTH K. N 193
 DINICHERT P. C 136
 Diolefins, Stereospecific Polymerization of - by Monometallic Complexes of Transition Metals, V 475
 1,3-Diphenylbutan; Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, -, und 1,3,5-Triphenylhexan, 94
 diplomierter Chemiker, Vereinigung - schweizerischer Techniken, N 512; V 201
 Dissertationen, Chemie- - 1966, 189
 distillation efficiencies at terminal concentration; Informal discussion meeting on -, in Paris, 29. April 1965, N 264
 DITTMANN W. M 408
 Dokumentationsdienst der Euratom, Automatischer -, N 31
 DONZEL B. V 587
 Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides, 544; V 597
 dosage de submicrogrammes de fer, Etude analytique du - par polarographie inverse, 578; V 598
 Dosimetrie ionisierender Strahlung, Film- und Festkörper-, V 37
 DREIDING A. N 193
 DRESSLER K.P.A. C 263
 Drupa (5. Internationale Messe Druck und Papier), in Düsseldorf, 26. Mai bis 8. Juni 1967, N 165
 Duke University (USA), C 263
 DUNITZ J.D. N 30
 Dünnschicht-Chromatographie; Die Koppung der Gas-Chromatographie mit der -, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer, 235
 Dünnschichtchromatographie zur Überprüfung der Naturreinheit von Gewürzextrakten u. dgl., Anwendung der Gas- und -, V 550
 dünnschichtchromatographischen Nachweis, Neues Sprühreagens zum selektiven - Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, 132
 Dünnschichtplatten, Integration von gaschromatographischen Fraktionen mit -, V 550
 E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA), N 511
 E.I. Du Pont de Nemours & Co. N 475
 Du Pont Fotowerke Adox GmbH, N 475
 Durchflußregler, Brooks Nadelventile und -, 487
 DUTLER H. C 547
 E
 Ecdyson; Synthese von -, einem Häutungshormon von Insekten, V 37
 échange isotopique, Réactions d' - et analyses radiochimiques, 148
 échange rédox, Séparation rapide de l'argent par - avec le mercure et amalgamation, V 442
 échanges rédox, Séparations rapides de traces de Pb^{+2} au moyen du mercure (-), V 552
 Education; Spectroscopy in -, Vol. 4: More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, B 483
 efficacité, Effet de la température sur l' - de la séparation chromatographique de certaines paires de terres rares, 188
 Effluent Control Ltd., Birmingham, 209
 EGGERT J. 431
 Egyptian Heavy Residual Fuel Oils, The Hydrocracking of -, 301
 Ehrungen, C 29, 135, 192, 262, 405, 434, 474, 511, 546, 583
 EICHELE R. M 32
 Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, C 101; N 101
 Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz, C 136
 Eidgenössische Lufthygienekommission, N 512

- Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), N 101, 548
- Eidgenössische Milchwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern, C 192
- Eidgenössische Technische Hochschule, 45, 53, 125, 135, 148, 169, 190, 191, 273, 377, 382, 388, 395, 421, 501, 506; C 29, 30, 100, 136, 164, 192, 262, 263, 405, 432, 433, 434, 474, 546, 547, 583; M 32, 34, 103, 104, 137, 407, 408; N 30, 101, 102, 164, 192, 263, 264, 406, 511, 547, 548, 583; V 34, 35, 37, 38, 40, 137, 263, 266, 436, 443, 475, 547, 552, 560, 587, 589, 595, 596
- Agrikulturchemisches Institut, 169, 191, 273; V 552
- Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie; Bauwesen und Gewerbe, 191
- Institut für technische Physik, 421
- Institut für Tierernährung, 191
- Institute of Industrial and Engineering Chemistry, 395
- Laboratorium für anorganische Chemie, 190, 544; V 595
- Laboratorium für Biochemie, 191
- Laboratorium für Molekularbiologie, V 436
- Laboratorium für Organische Chemie, 148, 190; N 30, 263, 511; V 35, 137
- Laboratorium für physikalische Chemie, 191; V 596
- Mikrobiologisches Institut, 501; M 34
- Pharmazeutisches Institut, 191
- Photographisches Institut, 560; N 263, 547
- Photographisches Kolloquium, 560; C 262
- Professur für Textilchemie, N 548
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 45, 53, 135, 191, 377, 382, 388; N 102, 547
- Eidgenössisches Veterinäramt, Bern, V 550
- EIGEN M. C 546
- Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung, B 269
- Einführung in die organische Chemie, B 141
- Einführung in die Stereochemie, N 512
- Einstein-Preis für Wissenschaften 1967, C 262
- Eisen(III)-Chlorids, Das Matrixspektrum des – im fernen Infrarot, V 596
- Eiweißgewinnung, Mikrobiologische – aus Kohlenwasserstoffen, 501; M 34, 407
- électricité; Colloque sur la production magnétohydrodynamique d'–, in Warschau, 24. bis 30. Juli 1968, N 584
- Electrochemical Engineering, B 486
- Electrochemistry, Advances in – and Electrochemical Engineering, Vol. 4: Electrochemistry, B 142
- Electrochemistry, Modern Aspects of –, No. 4, B 602
- Electrode, The Glass –, B 107
- Electrodes, Evaluation of the Concentration Changes near the – in Electrolysis with Natural Convection, 395
- Electrodes, Glass – for Hydrogen and other Cations, B 485
- Electrodes, The Properties and Application of Cation-Responsive Glass –, 209
- Electrolysis, Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in – with Natural Convection, 395
- Electrolyte Solutions; Equilibria Properties of –, Vol. 3: Ionic Equilibria, B 411
- Electron Spin Resonance, B 483
- Electrons, Exchange Interactions among Itinerant –, B 142
- électrophorétique d'un métal-enzyme, Comportement –, V 105
- Elektrische Elemente der Regelung und Steuerung für Verfahrenstechnik und Energieversorgung, Lehrgang in Hamburg, 4. und 5. Oktober 1967, N 474
- Elektrochemie, Lehrbuch der –, B 203
- Elektrochemische Thermodynamik, Internationales Komitee für – (CITCE), N 102
- Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Über intramolekulare – vom Typus des N-Phthalyl-phenylalanins, V 587
- Elektron-Donator-Lösungsmitteln, Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von Pt(IV) mit –, 87
- Elektronenmikroskopie, Beiträge zur Licht- und –, B 482
- Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, B 410
- Elektronenresonanz, Die Anwendung der paramagnetischen – in der Chemie, B 111
- Elektronenstrahl, Rekristallisation eines feinteiligen Zinkoxids im –, 28
- Elektronenstrahl-Mikroanalyse, B 410
- Elektronik; Fachtagung – 1967, in Hannover, 2. und 3. Mai, N 164
- Elektronik-Kongreß; Internationaler –, in Toronto, 25. bis 27. September 1967, N 31
- Elektrophorese, Grundlagen zur Lack- –, B 109
- Elektrophorese phenolischer Substanzen in Getränken, V 551
- Elemento-Organic Chemistry, Methods of –, Vol. 1: The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, B 270; Vol. 2: The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium, B 485
- éléments transuraniens artificiels, Les –, B 447
- ELIAS H.-G. N 547; M 407
- Emissionen industrieller Anlagen, Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von –, 285
- EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt), N 101, 548
- Emser Werke AG, Forschungslabor, Zürich, 65
- Forschungslaboratorien, Domat-Ems, 82
- Emulsionspolymerisation, Betrachtungen zur –, 349
- Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 10, B 141; Vol. 11, B 271
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 2 and 3: General Techniques F–O, P–Z, B 482
- Encyclopedia, Kingzett's Chemical –, B 206
- Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, The International –, B 43, 411
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5: Dielectric Heating to Emulsion, B 410; Vol. 6: Enzymes to Finishing, B 484
- Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns –, 17. Band: Terpeninölprodukte bis Uran- und -verbindungen, B 140
- endothermen Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoffen mit Wasserdampf im Röhrenreaktor, Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der –, 368
- ENGELER A. N 548
- ENGELMANN C. 125
- Engineering, Advances in Electrochemistry and Electrochemical –, Vol. 4: Electrochemistry, B 142
- Engineering, Electrochemical –, B 486
- Engineering, Horizons in Chemical –, 278
- Engineering and Marine Exhibition, International –, in London, 25. April bis 4. Mai 1967, N 164
- Engineering, Mathematical Modelling in Chemical –, B 484
- Carl-Engler-Medaille der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, C 583
- Enolphosphate, Beiträge zur Chemie der –, 342
- Entwicklungsfonds Seltene Metalle, 426
- Enzyme, B 204
- Enzyme von *Aspergillus niger*, Untersuchungen über die pektolytischen –, V 552
- enzymes, Les – en chimie clinique, N 101
- Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von Salicylsäure-Derivaten, Spektrofluorimetrische –, V 598
- ÉPUL (Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne), 1; C 30, 135; V 590
- Equilenin-Reihe, Synthesen in der Östron- und –, V 477
- Equilibria Properties of Electrolyte Solutions, Vol. 3: Ionic Equilibria, B 411
- Equilibrium Polymerization, V 443
- Erdölkongreß; 7. Welt- –, in Mexico City, 2. bis 8. April 1967, N 101
- ERLENMEYER H. 489, 500; C 405
- Ernährung; Probleme der –, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Burgdorf, 4. Februar 1967, M 34, 407

- Errata, 112, 144
- Erythrocyten, Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat-Hydrolasen (Carboanhydrasen) aus menschlichen -, 527
- ESCHENMOSER A. N 511
- ESR-Spektroskopie aromatischer Radikationen, Theorie und Experiment in der -, V 589
- ESR-Spektrum von Mn(II)-picolinat in Zn(II)-picolinat-Einkristall, V 596
- Essigsäure, Über die Kinetik der Chlorierung von -, 388
- ESTES ALICE P. 462
- Ethyl-trimethyl-pyrazine; Synthesis of -, a new Constituent of Cocoa Aroma, 510
- Euchem-Konferenz über Hochtemperaturchemie, in Semmering (Österreich), 17. bis 21. Oktober 1967, N 165
- über die Natur der Wasserstoffbrückenbildung, auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland), 16. bis 21. April 1967, N 30, 101
- über Probleme der Nichtstöchiometrie, auf Schloß Elmau, 7. bis 11. April 1968, N 583
- über Stereochemie, auf dem Bürgenstock, 28. April bis 4. Mai 1968, N 548
- Arnold-Eucken-Preis 1966 der Verfahrens-Ingenieure, C 29
- Medaille 1967, C 474
- EUGSTER C. H. N 192
- EULER U.S. v. C 511
- Euratom, Automatischer Dokumentationsdienst der -, N 31
- Euratom-Konferenzen zur Förderung der Isotopen- und Strahlenanwendung in der Textilindustrie, N 164
- Eurochemic, Mol (Belgien), N 30
- Eurodidac (Verband Europäischer Lehrmittelfirmen), N 584
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, 274; M 32; N 164, 264, 548; V 585
- Europäische Föderation Korrosion, M 32; N 102, 164, 512
- Europäische Forschung im chemischen Apparatewesen, N 165
- Europäische Gesellschaft für Diabetologie, C 474
- Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni 1967, N 136, 164
- European Journal of Biochemistry, N 193
- European Systems Research Institute, Genève, N 137
- Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in Electrolysis with Natural Convection, 395
- Evaporation, Some Concepts in - and Their Origins, 280
- Exchange Interactions among Itinerant Electrons, B 142
- Wilhelm-Exner-Medaille, C 135
- Experimental Methods of Material Research, B 603
- Extrusion Reactions, B 603
- F
- Faculté de Médecine de Paris, V 39
- FARAGGI, Mme, 125
- Farbechtheiten, Prüfung von -, V 36
- Farbensymposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes; 3. Internationales -, in Interlaken, 16. bis 19. Mai 1967, M 103, 166, 407
- Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von - (SVF), V 36
- Farbmessung - instrumentale Farbrezeptierung, 487
- Farbstoffen, Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und -, B 111
- Farbstoffe, Metallkomplex-, B 447
- Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 44, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 488, 604
- Farbstoffen, Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarin-, 575; V 592
- Farbstoffes, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Anthrachinon-, 96
- Farbstoffchemie; Synthese und Reaktionsmechanismen in der -, Farbensymposium in Interlaken, 16. bis 19. Mai 1967, M 103, 166, 407
- Farbwerke Hoechst AG, M 104, 407
- FATH A. C 30
- Fats and other Lipids; Progress in the Chemistry of -, Vol. IX: Polyunsaturated Acids, Part I, B 108
- FAVARGER P. C 583
- FEANI (Fédération Européenne d'Associations Nationaux d'Ingénieurs), N 584
- Felisol, N 548
- fer, Etude analytique du dosage de submicrogrammes de - par polarographie inverse, 578; V 598
- Ferienkurs über Theoretische Chemie, in Frascati, 11. bis 21. Oktober 1967, N 406
- Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat-Hydrolasen (Carboanhydrasen) aus menschlichen Erythrocyten, 527
- Feststoffkatalysatoren, Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von -, 382
- Fettwissenschaft; Tagung der Deutschen Gesellschaft für -, in Mainz, 1. bis 6. Oktober 1967, N 164
- Fibres, Impurities in -; Purification of Fibres, B 447
- FICHTER, C 405
- FIECHTER A. M 34, 407
- Film- und Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung, V 37
- Film-Formers, The Chemistry of Organic -, B 482
- Finnische Tage der Chemie 1967, in Helsinki, November, N 164
- Firmenich & Cie., Genève, C 511; V 196, 441, 594
- Laboratoires de Recherches, V 39
- FISCH W. M 408
- FISCHER E. B 555
- FISCHER W. 133
- Emil-Fischer-Medaille der Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 547
- FISCHL M. 133
- flammenlose atomare Absorptionsanalyse, Über -, V 597
- Flammfestmachen von Kunststoffen, B 142
- Flavonoide, Neuere Untersuchungen zur Biosynthese der -, V 138
- Fliegenpilzen, Wirkstoffe aus -, V 440
- Flows, Viscometric - of Non-Newtonian Fluids, B 271
- Fluidisation; International Symposium on -, in Eindhoven, 6. bis 9. Juni 1967, N 164
- fluorescence X, Méthodes d'analyse par -, au moyen des radioisotopes, 151
- Fluoride, Dielectric Constant of Rolled Polyvinylidene -, V 35
- fluoro-aromatischen Verbindungen, scf-mo-Berechnungen an -, V 590
- FMC, Oissel, M 103
- Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, 274; M 32; N 164, 264, 548; V 585
- Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften, N 193
- Föderation Korrosion, Europäische -, M 32; N 102, 164, 512
- Fondement de la chimie moderne, vol. 1: Les éléments transuraniens artificiels, B 447
- Fonds der Chemischen Industrie, 537
- Fonds National de la Recherche Scientifique, 134
- Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective, 134
- Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, 188, 387, 426, 464, 500; C 163
- Forschungs-Gesellschaft Verfahrenstechnik e.V., C 474
- Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart, 91, M 407
- Fortbildungskurs über Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln, in Zürich, 4. und 5. April 1967, N 30
- Fortbildungskurse des Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, in Lyon, 18. bis 22. September 1967, N 406
- Fortschritte der chemischen Forschung, Band 7, Heft 4: Metallkomplex-Farbstoffe, B 447
- Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 7, B 604

- Fractionating Devices: Informal Discussion Meeting on Industrial -, in Ludwigshafen, 19. Juni 1967, V 585
- FRANKLIN N. L. N 434
- Freie Universität Brüssel, C 474
- H. Freihofer, Buchhandlung, Zürich, M 408
- FREY K. M 407
- FRIEDHEIM E. N 30
- FRIEDLI C. V 590
- FRIESER H. N 263, 511, 547
- Frisia AG; Erdölwerke -, Emden (Westdeutschland), N 31
- FRITZ G. C 434
- FROESCH E. R. C 474
- Froid; Congrès International du -, in Madrid, 30. August bis 6. September 1967, N 405
- Ftalital S. p. A., Bergamo, 321
- FUCHS O. M 104, 407
- Fuel Oils, The Hydrocracking of Egyptian Heavy Residual -, 301
- Führer durch das chemische Apparatewesen, N 165
- Fungistatikum Variotin, Über das -, V 587
- FUNKE W. M 407
- Futtermittel-Industrie, Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie, 329
- G**
- GABLER R. 261
- GALLEGRA P. V 589
- Gallium; The Organic Compounds of Boron, Aluminium, -, Indium and Thallium, B 270
- Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische -, N 512
- GAMPER R. M 406
- GAMS (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques), N 406
- Gas-Chromatographie; Die Kopplung der - mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiomechanischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer, 235
- Gas Chromatography - Mass Spectrometry Abstracts, N 548
- Gas Chromatography, Programmed Temperature -, B 111
- Gas Chromatography Symposium 1966, 5th Varian Aerograph -, V 38
- Gas- und Dünnschichtchromatographie zur Überprüfung der Naturreinheit von Gewürzextrakten u. dgl., Anwendung der -, V 550
- gaschromatographischen Fraktionen mit Dünnschichtplatten, Integration von -, V 550
- Gasphasenoxidation, Makrokinetische Studien über die heterogene - von Anthracen, 377
- Gas Reaction Rates, Theory of Elementary -, B 43
- GATT, 478
- GÄUMANN T. N 30
- Geburtstage, C 99, 262, 405, 432, 433
- J. R. Geigy AG, Basel, 134, 261, 361; C 136, 192; M 33, 103, 104; N 165, 263, 547
- Bau eines Werkes in Kaisten, N 165
- Chemische Entwicklungsabteilung, 361
- Wissenschaftliche Laboratorien, 134
- gélatine, Les hydrates de carbone dans la -, 560
- Gelchromatographie, B 516
- Gelfiltration, B 516
- Gelpermeation, B 516
- General Atomic Europe, Zürich, N 585
- General Dynamics Corporation, N 585
- Genetische Kontrolle der «Biosynthese» eines Bakteriophagen, V 200
- Geological Survey of Japan, N 264
- GERLACH K. M 103
- Germanium; Compounds of -, Tin and Lead Including Biological Activity and Commercial Applications, B 481
- GERNSHEIM H. N 192
- GERSON F. C 546; V 589
- «gesättigte Oligostyrole», Stufenweise Synthese von Homologen des Äthylbenzols (-), 91
- Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik, 50. Jahresversammlung der Deutschen Gesellschaft für -, in Nürnberg, 4. bis 8. September 1967, N 136, 434
- Geschmacksstoffe in Lebensmitteln; Fortbildungskurs über Aroma- und -, in Zürich, 4. und 5. April 1967, N 30
- Geschmacksverstärkende Verbindungen in Nahrungsmitteln, 169
- Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische -, M 32, 33; N 512; V 549
- Gesellschaft für Automatik, Schweizerische -, N 512
- Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische -, M 32
- Gesellschaft für Biologische Chemie, Deutsche -, N 584
- Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische -, 42, 107, 140, 167, 202, 269, 274, 404, 409, 446, 481, 515, 554, 601; C 100, 434, 547, 583; M 32, 33; N 512
- Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 474, 546; N 30, 31, 101, 102, 405, 406, 434, 584
- Gesellschaft für Motortreibstoffe, Schweizerische -, M 33
- Gesellschaft der Schweizerischen Amts- und Spital-Apotheker, V 437
- Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker, N 512
- GESSNER H. C 136
- Getränken, Elektrophorese phenolischer Substanzen in -, V 551
- Gettysburg College, Gettysburg (Pennsylvania, USA), N 192
- Gevaert-Agfa, Antwerpen, M 104
- Gewerbliche und industrielle Abwässer, 484
- Gewürzextrakten u. dgl.; Anwendung der Gas- und Dünnschichtchromatographie zur Überprüfung der Naturreinheit von -, V 550
- GHIRARDI C. V 590
- Gillette Industries, Reading, M 104
- GIOVANNINI E. N 434
- Gittermodelle, Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher -, V 589
- Givaudan-Esrolka AG, Dübendorf-Zürich, V 593
- Glaro AG, Fribourg, 515
- Glas im Laboratorium, B 168
- Glass Electrode, The -, B 107
- Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations, B 485
- Glass Electrodes, The Properties and Application of Cation-Responsive -, 209
- Gleichungen für die elektronische Berechnung der Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf, International vereinbarte -, N 193
- Glycosen, Glycoside aus Penta- und Octaacetyl-, 537; V 592
- Glycoside, Zur Bildung der Sterin- - in grünen Blättern, V 595
- Glycoside aus Penta- und Octaacetyl-glycosen, 537; V 592
- Glyoxalimin-arylhydrazone, Substituierte -, 27
- GMUENDER J. V 589
- Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Pharmazeutisches Institut, 131
- GOLD H.-A. C 474
- GOLDSCHMIDT B. L. C 547
- GOODMAN L. N 264
- GORDONOFF T. C 101
- GOREVITCH Y. L. 306
- GOSSWEILER-WANDER C. H. C 583
- GRAAF R. VAN DE, C 101
- W. R. Grace Research, Forschungs-Laboratorium, Zürich, 65, 261
- GRAFF-PETERSEN P. N 264
- GRANIT R. C 547
- Graphs and Nomographs, Introduction to -, B 203
- GRÄSER-CAPUANO L. N 263
- GRASSMANN P. C 474
- GRAULICH W. N 30
- Grignard-Carbinolen, Über eine neue Ring-schlußreaktion mit -, V 592
- Grignard-Reaktionen am Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin, V 590
- mit Phthalazon, Chinazolin und Chinoxalin, V 591
- GRISEBACH H. N 30

XVIII

- GROB E. M 32, 103, 407
 GROSS H. C 30
 Grundbegriffe der Kybernetik, B 203
 Grundbegriffe der Verfahrenstechnik, B 410
 Grundlagen der chemischen Materialprüfung, Einführung in die –, B 269
 Grundlagen zur Lackelektrophorese, B 109
 Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, B 111
 GRÜNEWALD H. N 193
 Gulf General Atomic Europe, Zürich, N 585
 Gulf Oil Corporation, N 585
 GUNTEN H.-R. v. C 101
 GÜNTHER N. N 164
 GUT R. C 263
 Johann-Gutenberg-Universität Mainz,
 C 135; N 263, 583
 – Institut für Angewandte Physik, N 263
 – Institut für anorganische Chemie und Kernchemie, N 583
 GUYER A. 273, 278, 280, 285, 290, 295, 301, 306, 311, 313, 321, 329, 336, 338, 342, 349, 353, 356, 361, 363, 368, 377, 382, 388, 395; N 264
- H**
 HAENSEL V. C 262
 HAHN B. C 583
 HAHN O. C 546
 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, N 547
 Otto-Hahn-Preis, C 546
 Halbzeugherstellung, Verbesserte Metallqualität von Aluminium für die –, 321
 Haller-Medaille 1967 des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, C 163
 HAMMES G.G. C 262
 Hammett-Gleichung, Anwendung der – auf die Acidität von 3-Brom- 1,2,4-triazolen, 159
 Hämoglobinmoleküls, Der Zusammenbau des –, V 436
 Handbuch der Lebensmittelchemie, Band II / 2. Teil: Analytik der Lebensmittel, B 556
 Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band IV: Elektronenstrahl-Mikroanalyse, B 410
 Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 6. Band, Teil C: Enzyme, B 204
 Handbuch des Säureschutzbaues, Kleines –, B 411
 Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 44, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 487, 604
 HANHART E. M 32
 HANNES, N 164
 Hannover Messe, 29. April bis 7. Mai 1967, N 164, 165
 HANSEN K. N 102
 HARDLINE H.K. C 547
 HARTE R.A. 500
 Harvard University, Cambridge (USA), C 405, 583
 HAYES, 235
 Heavy Organic Chemicals, B 446
 HEBERLEIN G. N 102
 Heberlein & Co. AG, Wattwil, C 163
 HEERTJES P.M. M 104
 HEIDEL K. M 408
 HEILBRONNER E. N 263, 511
 Heineken-Preis, C 474
 HEINZE D. M 407
 HEITLER W. N 548
 HELLER H.J. N 263
 HELLMANN H. N 511, 547
 HELMHOLTZ H.V. N 193
 HENGLEIN A. N 547
 HEPP K. C 474
 Heraeus Hochvakuum GmbH, Hanau, N 435
 HERRMANN G. N 583
 Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen, Ein neues Prinzip zur –, 575; V 592
 Herstellung von Biguaniden, Über eine neue Methode zur –, V 589
 Heterocyclic Chemistry; Advances in –, Vol. 6, 7, 8, B 601
 heterogene Gasphasenoxydation von Anthracen, Makrokinetische Studien über die –, 377
 Heterogeneity of Catalase, The –, V 549
 Heterogeneous Catalysis, Introduction to the Principles of –, B 483
 Heteroquadricyclane – Heterotropilidene, V 587
 Heterozyklische Chemie: 1. Internationaler Kongreß über –, in New Mexico (USA), 12. bis 15. Juni 1967, N 31
 HEUSLER K. C 546
 Hexa-*m*-xylylen, Penta- und –, 186
 Hexaen; [2.2.2.2.2] Metacyclophan –, 534
 HEYROVSKY J. C 192
 High Pressure Conference 1968; 2nd International –, auf Schloß Elmau bei München, 13. bis 17. Mai 1968, N 584
 High Resolution Mass Spectrometry, Problems and Progress in –, 226; M 32
 HINSHELWOOD C. N. C 405, 583
 HIRSCHFELDER J.O. N 548
 Hochdruck-Konferenz; 2. Internationale –, in Schloß Elmau bei München, 13. bis 17. Mai 1968, N 584
 Hochdrucktechnik, Apparate und Armaturen der Chemischen –, B 483
 Hochpolymere, Vernetzte –, M 137, 407
 Hochschule, CARL EMANUEL BRUNNER (1796 bis 1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner –, 566
 HOCHSTRASSER U. C 30; N 165
 Hochtemperaturchemie; Euchem-Konferenz über –, in Semmering (Österreich), 17. bis 21. Oktober 1967, N 165
 HOCKENJOS E. C 136
 HOEGL, N 547
 HOFER K. 352
 F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 329; C 100; V 37, 587
 – Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung, 329
 HOFMANN A.W. B 555
 HOFMANN W. M 408
 August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmal, C 474, 546
 HÖGGER D. C 136
 HÖGL O. M 34, 407
 HOHL P. M 34, 407
 HOLTZ P. C 511
 Holzes, Chemie des –, B 107
 HOPFF H. 45, 49, 53, 65, 82, 87, 89, 91, 94, 96; M 137, 407; V 589
 Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie, N 102
 Hormon; Synthese von Ecdyson, einem Häutungs- – von Insekten, V 37
 HORNING R. C 136
 HTL, Chemiker –, M 33; V 201
 HUBER H. C 192
 HUBER K. C 135, 433
 HUBER O. C 136
 HUDSON R.F. N 264
 huile minérale, Dosage du silicium dans une – par activation aux neutrons rapides, 544; V 597
 HÜNIG S. M 104
 HÜTTER R. C 164
 hydrates de carbone, Les – dans la gélatine, 560
 Hydrazyl, Ein neues stabiles Triaryl-, 536
 Hydrides, Inorganic –, B 486
 Hydrierungen, Katalytische – im organisch-chemischen Laboratorium, B 168
 Hydrierungskatalysatoren, Über die Herstellung von – durch die Reduktion von Pt(IV) mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln, 87
 Hydrocracking, The – of Egyptian Heavy Residual Fuel Oils, 301
 Hydrogen and other Cations, Glass Electrodes for –, B 485
 Hydrolasen, Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat- – (Carboanhydrasen) aus menschlichen Erythrocyten, 527
 Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen, Zum Mechanismus der säurekatalysierten –, V 592
 hydrolyse basique des orthophosphates alcalino-terreux, Contribution à l'étude de l'–, V 590
 hydrolyse calcique, Synthèse d'– par double décomposition à pH constant, V 590
 Hydrolyse von Salicylsäure-Derivaten, Spektrofluorimetrische Enzymbestimmungen durch –, V 598
 20-Hydroxyconopharyngine, Structural Correlation of – with Ibogaline, 133
 Hydroxylation aromatique de l'acide caféique par la peroxydase, V 552

- I
- IAC (Internationaler Aerosol-Kongreß), in Westberlin, 15. bis 19. September 1967, N 405
- IAEO-Kolloquien, N 165, 584
- IBL N. 277
- IBM World Trade Corporation, N 137
- Ibogaline, Structural Correlation of 20-Hydroxyconopharyngine with -, 133
- ICI, Manchester, M 103
- ILMAC 68 (Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie); 4. -, in Basel, 9. bis 14. September 1968, N 164, 511
- Immunologische Gesichtspunkte der Penicillinchemie, V 587
- Imperial College of Science and Technology, London, C 405, 583
- Impurities in Fibres; Purification of Fibres, B 447
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry for the Period 1963-1964, B 206
- indicateurs radioactifs; La méthode des -: principe, avantages et limites, 1
- Indium; The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, - and Thallium, B 270
- Indol-Derivaten, Umlagerungsreaktionen an -, 517
- Indole Alkaloids XIV, 133
- Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of -, Vol. 2 and 3: General Techniques F-O, P-Z, B 482
- Industrial Fractionating Devices; Informal Discussion Meeting on -, in Ludwigshafen, 19. Juni 1967, V 585
- Industrie, Chemical Engineering in der photochemischen -, 311
- Industrie, Die Chemische - zwischen Stabilität und Wachstum, N 102
- Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 44, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 487, 604
- Industrie, Schweizerische chemische -, 40, 106, 138, 166, 201, 268, 408, 444, 479, 513, 553, 599
- Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische -, 42, 107, 140, 167, 202, 269, 274, 404, 409, 446, 481, 515, 554, 601; C 100, 434, 547; M 32, 33; N 512
- industrieller Anlagen, Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Emissionen -, 285
- Industrielle Chemie; 37. Internationaler Kongreß für -, in Madrid, 4. bis 12. November 1967, N 193
- Industrielle Keramik, Band III: Die keramischen Erzeugnisse, B 43
- Industry; Modern Chemistry in -, Tagung der IUPAC, in Eastborne (England), 11. bis 14. März 1968, N 583
- INEL 1967 (3. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik), in Basel, 14. bis 18. November, N 137, 474
- Informal Discussion Meetings on Distillation, N 264, 265
- Informal Discussion Meeting on Industrial Fractionating Devices, in Ludwigshafen, 19. Juni 1967, V 585
- Informationen, N 30, 101, 136, 164, 192, 263, 405, 434, 474, 511, 547, 583
- informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle, Zur -, V 589
- Infrared Spectra of Adsorbed Species, B 484
- Infrarot, Das Matrixspektrum des Eisen-(III)-Chlorids im fernen -, V 596
- Infrarotspektroskopie; Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der -, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer, 235
- Ingenieurs, Chemie des -, B 270
- Ingenieur-Agronomen, Schweizerischer Verband der -, N 30
- Ingenieurkongreß; IV. Internationaler -, in Athen, 26. bis 31. Mai 1968, N 584
- Ingenieurtag 1967; Deutscher -, in Düsseldorf, 20. bis 22. September, N 31
- INGOLD C.K. C 546
- Inorganic Chemistry, B 604
- Inorganic Chemistry, Progress in -, Vol. 7, B 43
- Inorganic Chemistry, Technique of -, Vol. VI, B 206
- Inorganic Hydrides, B 486
- Inorganic and Organic Compounds, Analytical Chemistry of -, Vol. 4, B 143
- Inorganic Reactions, Preparative -, Vol. 3, B 602
- Inrescor AG, Schwerzenbach-Zürich, M 585; N 102
- Institut Français du Pétrole, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Rueil-Malmaison, V 475
- Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung e. V., Köln, 285
- Institut für Lebensmittelchemie, Braunschweig, V 551
- Institut Pasteur, Paris, C 262
- Institut de Physique et de Chimie Nucléaire, Liège, 125
- Institut de Physique Nucléaire, Lyon, 125
- Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches -, Würenlingen, C 101; N 101
- Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, 217
- Institut Textile de France, Boulogne; Organisation et activité de l' -, V 512
- Institute for Advanced Studies, Princeton (USA), C 136, 164
- Institute for Antibiotics, Pharmacy and Technology, Novo Mesto (Yugoslavia), V 592
- Institute for Scientific Information, Philadelphia, N 137
- Instrumentierung, Physikalisch-chemische Methoden und Fragen der - in der chemischen Forschung und Praxis, 209
- Integration von gaschromatographischen Fraktionen mit Dünnschichtplatten, V 550
- Interaction and Metals, B 483
- Interkama (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik), in Düsseldorf, 9. bis 15. Oktober 1968, N 512
- International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, The -, B 43, 411
- International Journal of Mass Spectrometry, N 512
- International Journal of Quantum Chemistry, N 548
- International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 29: Radiometric Titrations, B 603
- Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO), N 165, 584
- Internationaler Elektronik-Kongreß, in Toronto, 25. bis 27. September 1967, N 31
1. Internationaler Kongreß über Heterozyklische Chemie, in New Mexico (USA), 12. bis 15. Juni 1967, N 31
- Internationale Massenspektrometrie-Konferenz, in Westberlin, 25. bis 29. September 1967, N 31
- Interpack 1969 (5. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen, in Düsseldorf, 10. bis 16. Mai, N 584
- intramolekulare Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe vom Typus des N-Phthalylphenylalanins, Über -, V 587
- Intra-Science Chemistry Reports, N 512
- Introduction to Graphs and Nomographs, B 203
- Introduction to Polymer Chemistry, B 482
- Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, B 483
- Investigation, Thermoanalytical Methods of -, B 43
- Ionic Equilibria, B 411
- ionisierender Strahlung, Film- und Festkörperdosimetrie -, V 37
- Iowa State University, Chemistry Department, Ames, N 30
- IRMANN F. 363
- ISI (Institute for Scientific Information), Philadelphia, N 585
- ISLER O. V 587
- Isola-Werke, Breitenbach, C 135
- Isophorone, The Alkali-Catalyzed Self-Condensation of -, 260
- Isotopenverdünnung, Die Methode der -, 8 isotopique, Réactions d'échange - et analyses radiochimiques, 148

Itinerant Electrons, Exchange Interactions among -, B 142
 ITMA 67 (5. Internationale Textilmaschinen-ausstellung), in Basel, 27. September bis 6. Oktober, N 474
 IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), C 100; M 32; N 31, 137, 434, 548, 583, 584
 XXI. IUPAC-Kongreß, in Prag, 4. bis 10. September 1967, N 31
 2. IUPAC-Symposium «Pharmazeutische Chemie», in Münster (Westfalen), 22. bis 26. Juli 1968, N 548
 IVING K. J. N 192

J

JACCARD C. C 101
 JEANNET E. C 474
 Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz, C 135
 JENNY W. M 103
 JORDAN P. N 434
 JØRGENSEN C. K. N 137
 JOST W. C 405
Journal of Molecular Structure, N 137
Journal of Radioanalytical Chemistry, N 475
 Journées Internationales de Chimie Analytique, in Brüssel, 14. bis 17. November 1967, N 435
 Journées Internationales de Génie Chimique dans le Cadre de la Conférence Internationale des Arts Chimiques, in Paris, 27. bis 29. Mai 1968, N 164
 JUNOD P. C 547
 JUTZ C. M 103

K

KADEN T. 500; C 135
 KALBERER F. N 263
 Kältekongreß; XII. Internationaler -, in Madrid, 30. August bis 6. September 1967, N 405
 Kantonsspital Zürich, C 474
 KARRER P. C 99, 405
 Paul-Karrer-Medaille, C 405
 Paul-Karrer-Vorlesung, C 405; N 192
 Katalysatoren, Über die Herstellung von Hydrierungs- - durch die Reduktion von Pt(IV) mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln, 87
 Katalysatoren; Molekularsieb -, ihr Aufbau und ihr Einsatz, 295
 Katalysatoren, Über physikalische Vergiftung und Absorptionseigenschaften von Feststoff -, 382
 Katalysator-Prüfapparatur, Über eine neue -, 134
 Katalysatorstudien, Kinetik- und - bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung, 313
 Katalyse; 4. Internationaler Kongreß über -, in Moskau, 23. bis 29. Juni 1968, N 584

Katalyse, Randschicht -, V 40
 Katalytische Hydrierungen im organisch-chemischen Laboratorium, B 168
 KELEMEN J. V 590
 KELLENBERGER E. C 583; N 101
 KELLER H. C 30
 Kennedy-Runde im Chemiesektor, Die -, 478
 Keramik, Industrielle -, Band III: Die keramischen Erzeugnisse, B 43
 Kernchemie, Kernphysik und -, B 44
 Kernforschungsanlage Jülich, Zentralabteilung Strahlenschutz, V 37
 Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, 125
 Kernmagnetische Resonanz, B 143
 Kernphysik und Kernchemie, B 44
 Kieselsäure, Über die - im Bayer-Prozeß, 306
 Kinetik, Zur - von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei Vulkanisationsprozessen, 180
 Kinetik der Chlorierung von Essigsäure, Über die -, 388
 Kinetik- und Katalysatorstudien bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung, 313
 Kingzett's Chemical Encyclopedia, B 206
 John-Gamble-Kirkwood-Medaille der American Chemical Society, C 101
 KIRMSE W. N 30
 Kleinmassenspektrometer; Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem -, 235
 Klinische Chemie, Deutsche Gesellschaft für -, N 584
 Klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für -, M 32, N 101, 512
 Knauer; Wissenschaftlicher Gerätebau Dr.-Ing. Herbert -, Berlin, 272
 Kobalt(II)-Chelaten, Primärprodukte bei Reaktionen von - mit molekularem Sauerstoff, 538; V 595
 Kodak-Pathé S. A., Vincennes, Centre de Recherches, 560; M 104; N 192
 Kohlenstoff-14-markierter organischer Verbindungen, Die Synthese -, B 108
 Kohlenstoffringe; Die Chemie der kleinen - und ihre Anwendung, Symposium in Löwen (Belgien), 12. bis 15. September 1967, N 263
 Kohlenstoffverbindungen, Stereochemie der -, B 207
 Kohlenwasserstoffe, Photochemische Umwandlung ungesättigter -, V 194
 Kohlenwasserstoffen, Mikrobiologische Eiweißgewinnung aus -, 501; M 34, 407
 Kollagen, B 110
 Kolloquium der ETH, Zürich; Technisch-Chemisches -, V 266, 475
 Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich, N 30, 192, 263, 547; V 443

Komitee für Chemie, Schweizerisches -, M 32, 406
 Komplexe, Ternäre - in Lösung, 489
 Komplexchemie; 11. Internationale Konferenz über -, in Haifa 8. bis 12. und in Jerusalem 16. bis 18. September 1968, N 584
 KONDRATIEV V. N. C 474
 Konformationen der mittleren Ringe, Die -, V 137
 Kongresse; Versammlungen, -, V 34, 105, 137, 194, 266, 435, 475, 512, 548, 585
 KÖNIG F. C 136
 Königliche Technische Hochschule, Stockholm, C 192
 Konservierung; Sterilisation, Desinfektion, -, Chemotherapie, B 411
 Konstitution des Callicichilin, Die -, V 595
 Konstitutionsermittlung, Röntgenographische und neutronographische - anorganischer und organischer Verbindungen, 247
 Koordinationslehre; Alfred Werner, Begründer der -, Erratum, 112
 Koordinationsverbindungen, Reaktivität von -. Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff, 538; V 595
 Kopolymerisation, Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von Monomeren bei der anionischen -, 89
 Heinrich Koppers GmbH, Essen, Wissenschaftliches Institut, 368
 Korrosion, Europäische Föderation -, M 32; N 102, 164, 512
 Korrosion und Korrosionsschutz, Kurs der Dechema, in Frankfurt am Main, 23. bis 28. Oktober 1967, N 406
 Korrosionskonferenz: Zeitgemäße Korrosionsschutzverfahren der Stahlkonstruktionen, in Budapest, September 1967, N 164
 KRAMER P. 125
 KRÄSSIG H. M 408
 KREBS H. N 193
 Kristallchemie, B 110
 Kristallwachstum; Internationale Konferenz über -, in Birmingham, 15. bis 19. Juli 1968, N 475
 KÜBLER B. C 30
 KUHN H. N 193, 434
 KUHN H. J. N 192
 KUHN R. C 474
 Kunstharzaustauscher; Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartig an - gebundenen Bausteinen, 581
 Kunststoffen; Extrudieren von thermoplastischen -, Lehrgang in Düsseldorf, 6. bis 10. November 1967, N 474
 Kunststoffen, Flammfestmachen von -, B 142
 Kunststoffe 67, 5. Internationale Fachmesse der Industrie, in Düsseldorf, 5. bis 12. Oktober 1967, N 193, 584

Kunststoffe; 4. Symposium über makromolekulare Stoffe (vernetzte -), in Brunnen, 7. und 8. September 1967, M 137, 407, 435
 Kunststoffe, Vorlesungen über -, in Zürich, N 547
 Kunststoff-Handbuch, Band VII: Polyurethane, B 107
 Kunststofftagung; 12. Deutsche -, in München, 12. bis 14. April 1967, N 30
 Kunststofftechnik, Fachgruppe des Vereins Deutscher Ingenieure, N 434, 435
 Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band III: Französisch-Deutsch, B 205
 Max-Kunz-Preis für Textilchemie, N 548
 Kurze Mitteilungen, 26, 87, 130, 159, 186, 260, 460, 509, 534, 572
 Kurzzeitphotographie; Internationaler Kongreß für -, in Stockholm, 23. bis 29. Juni 1968, N 475
 Felix-Kuschenitz-Preis 1966, C 101
 Kybernetik, Grundbegriffe der -, B 203

I.

- LABHART H. N 511
 Labors in der Textilveredlungsindustrie, Aufgaben und technische Probleme des -, V 36
 Laboranten, Strahlenschutzkurse für Monteure und -, N 101
 Laboratoire cantonal de chimie, Genève, V 551
 Laborrezepten, Die Übertragbarkeit von - in den Produktionsbetrieb, V 36
 Lackelektrophorese, Grundlagen zur -, B 109
 Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der -, N 512
 LANDIS J. C 164
 LANGE G. M 104
 LAPIN H. N 263
 LARIVÉ H. M 104
 Lavoisier-Medaille der Société Chimique de France, C 434, 511
 Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, 125
 Lead; Compounds of Germanium, Tin and - Including Biological Activity and Commercial Applications, B 481
 Leben = Physik + Chemie, Gilt die Gleichung -? 176
 Lebensmittel; Europäisches Symposium -, in Bristol, 8. bis 10. April 1968, N 164
 Lebensmitteln, Forschungsprojekt für die Bestrahlung von - in der Schweiz, N 165
 Lebensmitteln; Fortbildungskurs über Aroma- und Geschmacksstoffe in -, in Zürich, 4. und 5. April 1967, N 30
 Lebensmittel: neuzeitliche Entwicklung in der Lebensmittelkonservierung; 3. Europäisches Symposium -, in Bristol, 8. bis 10. April 1968, N 548
 Lebensmittelanalytik, Leitfaden moderner Methoden der -, B 270
 Lebensmittelchemie; Handbuch der -, Band II/2. Teil: Analytik der Lebensmittel, B 556
 Lebensmittel-Industrie, Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie, 329
 LECOMTE J. N 137
 LEEMANN H. C 547
 LEHMANN H. C 262
 Lehrbuch der Elektrochemie, B 203
 Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, B 204
 Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, B 482
 Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Kurzes -, B 206
 LEISI H.-J. C 547
 Leitfaden moderner Methoden der Lebensmittelanalytik, B 270
 LEMP R. V 590
 LERCH P. C 136; N 30, 192, 434; V 590
 LEVRAT B. C 30
 LEWIS W. B. C 547
 LEY H. C 546
 Leybold-Heraeus GmbH & Co., Köln, N 435
 E. Leybolds Nachfolger KG, Köln, N 435
 Lichtmikroskopie, Beiträge zur - und Elektronenmikroskopie, B 482
 LIÉREQU C. N 193
 Liebig-Denkmünze der Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 547
 LIEBMANN H. N 136, 512
 Lignin, The Chemistry of -, B 555
 LIM D. M 408
 LINDE H. H. A. C 263
 Lipide, Isoprenoide, Steroide; Wintertagung der Deutschen Gesellschaft für Biologische Chemie, in München, 7. bis 19. Januar 1968, N 583
 Lipids; Progress in the Chemistry of Fats and other -, Vol. IX: Polyunsaturated Acids, Part I, B 108
 LIPMANN F. A. N 263
 Literatursuchdienst aus dem gesamten Gebiet der Naturwissenschaften und Technik, N 585
 LOCHER A. C 583
 Lonza AG, Basel, M 33, 408; N 264
 LORENT J. P. C 434
 Lösungsmitteln, Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von PT(IV) mit Elektron-Donator -, 87
 Lösungsreaktionen, Eigentliche und uneigentliche -, V 439
 LÖWDIN P.-O. N 548
 LUCKEN E. A. C. N 264
 LUESCHER U. V 587
 LUDWIG W. C 583
 Lufthygienekommission, Eidgenössische -, N 512
 Luftreinhalteprobleme; Kongreß und Ausstellung, in Düsseldorf, 9. bis 13. Juni 1969, N 193
 LUTHER H. C 583
 LÜTHI H. C 136
 LÜTHI MAX, M 406
 LÜTTKE W. M 104
 LÜTTRINGHAUS A. C 547
 LWOFF A. C 262

M

Macromolécules hélicoïdales en solution, 17. Jahresversammlung der Société de Chimie Physique, in Paris, 2. bis 6. Mai 1967, N 31
 Macromolecules, Organic Chemistry of -, B 602
 Macromolecules (Zeitschrift für Polymerchemie), N 584
 Magnesium; The Organic Compounds of -, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium, B 485
 Magnetism, Vol. II B: Interaction and Metals, B 483
 Magnetism, Vol. IV: Exchange Interactions among Itinerant Electrons, B 142
 MAHONY J. D. 125
 Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasenoxydation von Anthracen, 377
 makromolekulare Chemie; Internationales Symposium über -, in Toronto, 3. bis 6. September 1968, N 584
 Makromolekulare Chemie; Kolloquium über - der ETH, Zürich, N 30, 192, 263, 547; V 443
 makromolekularen Chemie; Technologie der -, Reihe: Hilfsstoffe der Kunststofftechnik, B 142
 makromolekulare Stoffe (vernetzte Kunststoffe); 4. Symposium über -, in Brunnen, 7. und 8. September 1967, M 137, 407, 435
 Makromolekülen, Assoziation von -, 53
 Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, B 555
 (+)-manool; Synthèses stéréosélectives de deux trioxydes $C_{18}H_{30}O_3$ stéréoisomères, d'ambréinolide et de sclaréol-lactone à partir de dérivés du -, V 441
 MARK H. 45
 MARKOWITZ S. S. 125
 MARMIER P. 125
 MARTIN H. N 192
 MARXER A. C 135
 MASON R. C 263
 Mass Spectrometry, Applications of - to Organic Chemistry, B 42
 Mass Spectrometry Conference; International -, in Berlin, 25. bis 29. September 1967, N 101
 Mass Spectrometry, International Journal of -, N 512

- Mass Spectrometry, Problems and Progress in High Resolution -, 226; M 32
- Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (USA), Department of Chemistry, 226, 278
- Massenspektrometer; Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Klein-, 235
- Massenspektrometrie-Konferenz; Internationale -, in Westberlin, 25. bis 29. September 1967, N 31
- Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, B 141
- Material Research, Experimental Methods of -, B 603
- Materialprüfung, Einführung in die Grundlagen der chemischen -, B 269
- Materialprüfungen in der Technik, Schweizerischer Verband für die - (SVMT), M 33; N 512; V 512
- Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische - (EMPA), N 101
- Mathematical Modelling in Chemical Engineering, B 484
- Matrixspektrum des Eisen (III)-Chlorids im fernen Infrarot, Das -, V 596
- MATZINGER H. C 547
- MAURER R. N 101
- MAYER H. V 587
- MAYER J. E. C 263
- MAZIÈRES C. N 101
- MCCORMICK D. B. 500
- Mechanism, Organic Reaction -, B 604
- Mechanism, Solvent Effects on Reaction Rates and -, B 270
- Mechanochemische Modelle der Muskelfunktion, V 438
- Médaille Davanne 1953, C 262
- Médaille Pélégot 1958, C 262
- MEERKÄMPFER B. N 511
- MEIER-WINDHORST C. A. N 405
- MEININGER F. M 104
- Membran-Osmometrie, 272
- Merck & Co., Inc., Rahway (USA), 468
- mercure, Séparation rapide de l'argent par échange rédox avec le - et amalgamation, V 442
- mercure, Séparations rapides de traces de Pb^{+2} au moyen du - (échanges rédox), V 552
- Messen und Regeln in der chemischen Technik, Kurs der Dechema, in Frankfurt am Main, 13. bis 18. November 1967, N 406
- Messungen, Die Technik der oscillographischen -, B 204
- Metabolite Syntheses; 3,5-Dimethoxyhomophthalic Acid, and its Transformation to Intermediates in Mold -, 468
- [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen, 534
- Metacyclophanreihe, Ein 40gliedriges Ringsystem der -, 472
- Metal Chemistry; Transition -, Vol. 2, B 108; Vol. 3, B 109
- Metallkomplex-Farbstoffe, B 447
- metallo-enzyme, Comportement électrophoretique d'un -, V 105
- Metallorganische Chemie; 3. Internationales Symposium über -, in München, 28. August bis 1. September 1967, N 101
- metallorganische Verbindungen; 3. Internationales Symposium über -, in München, 28. August bis 1. September 1967, N 434
- Metallqualität, Verbesserte - von Aluminium für die Halbzeugherstellung, 321
- Metals, Compounds of Transition -, B 270
- Metals, Interaction and -, B 433
- Metals, Stereospecific Polymerization of Diolefins by -, Monometallic Complexes of Transition, V 475
- Metallurgie; Internationaler Kongreß über die Technische Anwendung des Vakuums in der -, in Straßburg, 13. bis 17. November 1967, N 435
- Metallurgisches Kolloquium der ETH, Zürich, N 30
- méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application au système cryolithe-alumine; Une -, 572; V 590
- Methode zur Herstellung von Biguaniden, Über eine neue -, V 589
- méthode; La - des indicateurs radioactifs: principe, avantages et limites, 1
- Methode, Die - der Isotopenverdünnung, 8
- Methoden der Analyse in der Chemie, Band 5: Absorptionsspektralanalyse im ultraviolett, sichtbaren und infraroten Gebiet, B 484
- Methoden der Analyse in der Chemie, Band 7: Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, B 485
- Methoden, Analytische - der anorganischen Chemie, B 207
- Methoden der Lebensmittelanalytik, Leitfaden moderner -, B 270
- Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VI/4: Sauerstoffverbindungen I, Teil 4, B 206
- Methoden, Physikalisch-chemische - und Fragen der Instrumentierung in der chemischen Forschung und Praxis, 209
- Methoden, Radiochemische - in der analytischen Chemie, 1, 113, 145
- Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes, 151
- Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 1: The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, B 270; Vol. 2: The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium, B 485
- Methods of Investigation, Thermoanalytical -, B 43
- Methods of Material Research, Experimental -, B 603
- Methods, X-Ray Diffraction -, B 271
- 2-Methyl-4-(5)-Nitroimidazole, N¹-Substitution in -, V 592
- 7 α -Methyl-3-oxo- $\Delta^{4,9,11}$ -19-norandrostatrienen, Synthese von -, V 587
- Mettler, Analysen und Präzisionswaagen, Zürich, 144; N 101
- METZ H. J. N 547
- MEYER K. H. 45
- MEYER K. P. C 135
- Miami University, Department of Botany, Oxford, V 595
- MIESCHER F. C 30
- MIKAT P. N 102
- Mikroanalyse, Elektronenstrahl-, B 410
- Mikroanalytiker, Gesellschaft schweizerischer -, N 512
- Mikrobiologische Eiweißgewinnung aus Kohlenwasserstoffen, 501; M 34, 407
- Mikrochemie; 6. Internationales Symposium für -, in Graz, 7. bis 11. September 1970, N 435
- mikrochemischen Methoden; Handbuch der -, Band IV: Elektronenstrahl-Mikroanalyse, B 410
- MILDVAN A. S. 500
- Mineralien der Schweiz, Die -, B 109
- Mineralölwissenschaft und Kohlechemie; 19. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für -, in Hamburg, 4. bis 7. Oktober 1967, N 475
- Mineralphosphate; Internationales Kolloquium über die festen -, in Toulouse, 16. bis 20. Mai 1967, N 102
- Oskar-Minkowski-Preis 1967 der Europäischen Gesellschaft für Diabetologie, C 474
- Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle, Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen -, V 589
- Mises au point de chimie analytique, organique, pharmaceutique et bromatologique, quinzisième série, B 270
- MIT Computation Center, 235
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 44, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 487, 604
- Mitteilungen, Kurze -, 26, 87, 130, 159, 186, 260, 460, 509, 534, 572
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 31, 102, 137, 166, 193, 406, 435, 512, 548, 585
- Mixtura Mirabilis, B 167
- Mn(II)-picolinat, ESR-Spektrum von - in Zn(II)-picolinat-Einkristall, V 596
- Mobil Oil Company, Central Research Laboratory, Princeton (USA), N 101
- Modelle der Muskelfunktion, Mechanochemische -, V 438
- Modern Aspects of Electrochemistry, No. 4, B 602

- Modern Chemistry in Industry, Tagung der IUPAC, in Eastborne (England), 11. bis 14. März 1968, N 583
- Modern Surface Coatings, B 108
- MOHN H. C 474, 511
- Molecular Biology, Chemical Carcinogenesis and -, B 203
- Molecular Mechanism of Plastic Deformation of Polyethylene, V 34
- molecules, Photoreactions of aromatic -, V 435
- Molekulare Pharmakologie, B 446
- molekularem Sauerstoff, Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit -, 538; V 595
- Molekularsiebkatalysatoren - ihr Aufbau und ihr Einsatz, 295
- Molekülsiebe, B 516
- Molekülstruktur, B 485
- MOLL H. C 547
- Monomeren, Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von - bei der anionischen Kopolymerisation, 89
- Monsanto Research S.A., Zürich, 89; V 590
- Monteure und Laboranten, Strahlenschutz-kurse für -, N 101
- MOOR H. C 474
- Corday-Morgan-Medaille und -Preis der Chemical Society, London, C 263
- Moscow Petroleum Institute, 306
- MOSE P. V 587
- Mößbauer-Effekts, Chemische und radiochemische Anwendungen des -, 145
- Mosse-Annoncen AG, Zürich-Basel, M 33
- Motortreibstoffe, Schweizerische Gesellschaft für -, M 33
- MÜLLER C. M 103
- MÜLLER J. C 474
- MÜLLER J. H. C 136
- MÜLLER R. C 136
- MULLIKEN R. S. N 263, 548
- MURALT A. v. C 474
- Muskelfunktion, Mechanochemische Modelle der -, V 438
- MUSO H. M 104
- Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 44, 112, 144, 168, 208, 272, 412, 448, 488, 604
- Mustermesse, Schweizer -, M 31; N 136, 137, 164, 474, 511, 584
- N
- Nachweis von Sojaextrakten in Orangensaftkonzentraten, Weitere Untersuchungen zum -, V 552
- Nachwuchs für Wissenschaft und Wirtschaft, N 102
- Nadelventile, Brooks - und Durchflußregler, 487
- Otto-Nägeli-Preis, C 163
- Nahrungsmitteln, Geschmacksverstärkende Verbindungen in -, 169
- Naphthalin, Die Gewinnung von - aus dem Steinkohlenteer, 336
- Naphthazarinfarbstoffen, Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten -, 575; V 592
- NARASIMHAN R. C 164
- National Aeronautics and Space Administration, 235
- National Chemical Laboratory, Poona (Indien), M 104
- National Institutes of Health, 235
- National Science Foundation, 235
- Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer -, 188, 387, 426, 464, 500; C 163
- NATO, Science Committee, N 406
- Natural Convention, Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in Electrolysis with -, 395
- Natural Products; The Chemistry of -, Vol. 6: The Chemistry of the Vitamins, B 447
- NEILANDS J. B. N 137
- Nestlé; Laboratoire de Recherche des Produits -, Vevey, 27, 511
- Nestlé-Alimenta AG, C 474; M 34, 407
- Nestlé-Stiftung für das Studium der Ernährungsprobleme in der Welt, Lausanne, C 474
- Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band V, B 483
- NEUMEIER W. U. N 101
- Neutron Activation Analysis, 113
- neutrons rapides, Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux -, 544; V 597
- neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen, Röntgenographische und -, 247
- New Trends in Chemistry Teaching, N 137
- New York Academy of Sciences, N 192
- New York Heart Association, C 192
- Nitrierung von Aromaten, Nebenprodukte bei der - und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung, 356
- Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Neues Sprühreagens zum selektiven dünnsschichtchromatographischen Nachweis -, 132
- p-Nitrotoluol, Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von -, 361
- NITSCHKE R. C 136
- NITSCHMANN Hs. C 135
- Nobelpreis 1939, C 192
- 1950, C 405
- 1956, C 405, 583
- Nobelpreis für Chemie für das Jahr 1967, C 546
- Nobelpreis für Medizin und Physiologie, C 432
- 1967, C 547
- Nobelpreis 1944 für Physik, C 547
- Nobelpreis 1951, C 547
- 1967, C 546
- Nobelpreisträger-Tagung in Lindau, 3. bis 7. Juli 1967, N 263
- NOLL H. C 163
- Nomographs, Introduction to Graphs and -, B 203
- NORRISH R. C 546
- Northwestern University, Evanston, C 163
- Nourriture des Hommes, Film -, M 34, 407
- N-Phthalyl-phenylalanins, Über intramolekulare Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe vom Typus des -, V 587
- N¹-Substitution in 2-Methyl-4-(5)-Nitroimidazole, V 592
- nucléaires; Colloque sur l'économie des combustibles -, in Gottwaldow, 27. bis 31. Mai 1968, N 584
- Nuclear Energy, Progress in -, Series IX: Analytical Chemistry, Vol. 6, B 141
- Nuclear Newsletter from Switzerland, N 475
- Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, N 406
- Nuclex 69 (2. Internationale Fachmesse mit Fachtagungen für die kerntechnische Industrie), 6. bis 11. Oktober 1969, N 584
- 66, 8. bis 14. September 1966, M 32
- NYHOLM R. S. N 137
- NYS J. M 104
- O
- Oak Ridge National Laboratory, N 137
- Oberflächenschutz mit organischen Werkstoffen; Tagung -, in Mannheim, 14. und 15. September 1967, N 434
- Octaacetylglucosen, Glycoside aus Pentaund -, 537; V 592
- Oerlikon-Bührle Holding AG, N 102
- OESCHGER M. N 434
- OHLOFF G. C 511
- Oils, The Hydrocracking of Egyptian Heavy Residual Fuel -, 301
- OLAJ O. E. M 407
- Oligostyrole, Stufenweise Synthese von Homologen des Äthylbenzols («gesättigte -»), 91
- OPPENHEIMER J. R. C 136
- Optically Active Synthetic Polymers, 49; Erratum, 144
- Orangensaftkonzentraten, Weitere Untersuchungen zum Nachweis von Sojaextrakten in -, V 552
- d-Orbital-Effekte in anorganischen Phosphor/Stickstoff- π -Systemen, Untersuchungen über -, V 35
- Organic Chemicals, Heavy -, B 446
- Organic Chemistry, Applications of Mass Spectrometry to -, B 42
- Organic Chemistry; Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in - for the Period 1963-1964, B 206
- Organic Chemistry of Macromolecules, B 602

- Organic Chemistry, More Spectroscopic Problems in -, B 483
- Organic Compounds, Analytical Chemistry of Inorganic and -, Vol. 4, B 143
- Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium; The -, B 270
- Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium; The -, B 485
- Organic Film-Formers, The Chemistry of -, B 482
- Organic Reaction Mechanism, B 604
- Organic Reactions, Vol. XV, B 485
- Organic Synthesis, Vol. 45, B 206
- organique, Progrès récents de la chimie - et analyse, V 549
- Organische Chemie, B 205
- organische Chemie, Einführung in die -, B 141
- organischen Chemie; Methoden der - (Houben-Weyl), Band VI/4: Sauerstoffverbindungen I, Teil 4, B 206
- organischen Chemie, Neuere Methoden der präparativen -, Band V, B 483
- organischer Verbindungen, Massenspektrometrische Strukturanalyse -, B 141
- organischer Verbindungen; Methoden der Strukturanalyse -, Vortragstagung in Berlin, 21. bis 23. September 1967, N 405
- organischer Verbindungen, Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und -, 247
- organischer Verbindungen, Die Synthese - Kohlenstoff-14-markierter -, B 108
- organisch-chemischen Laboratorium, Katalytische Hydrierungen im -, B 168
- Organoboron Chemistry, Vol. 2, B 410
- Organometallic Chemistry, B 555
- Organometallic Chemistry; Advances in -, Vol. 3, B 108; Vol. 4, B 207
- Organometallic Compounds; Vol. I: Compounds of Transition Metals, B 270
- Organometallic Compounds; Vol. II: Compounds of Germanium, Tin and Lead Including Biological Activity and Commercial Applications, B 481
- orthophosphates alcalino-terreux, Contribution à l'étude de l'hydrolyse basique des -, V 590
- ORVILLE-THOMAS W. J. N 137
- oscillographischen Messungen, Die Technik der -, B 204
- osmium, Préparation et étude spectroscopique de dérivés carbonylés d' -, V 595
- osmium, Spectres infrarouges et réactivité des dérivés pentacarbonylés de ruthenium et d' -, V 441
- Osmosemeter, Membran- -, 272
- Österreichischer Chemiker, Verein -, N 406
- Österreichischer Forschungsrat, 99
- Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, N 435
- Östron- und Equilenin-Reihe, Synthesen in der -, V 477
- oxaquadricyclènes, Oxépinés à partir d' -, 469
- Oxépinés à partir d'oxaquadricyclènes, 469
- Oxyradikalen, Bildung und Reaktionen von -, 557; V 587
- P
- PADDOCK N. L. N 264
- Papierherstellung; Chemische und physikalisch-chemische Aspekte der -, Symposium in Prag, 10. bis 13. September 1968, N 584
- Paracelsus-Medaille der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 546
- paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Die Anwendung der -, B 111
- Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan, 94
- pathologisch-chemischen Analyse; Handbuch der physiologisch- und -, 6. Band, Teil C: Enzyme, B 204
- Ph⁺, Séparations rapides de traces de - au moyen du mercure (échanges rédox), V 552
- pektolytischen Enzyme von *Aspergillus niger*, Untersuchungen über die -, V 552
- PELET L. C 30
- Penicillinchemie, Immunologische Gesichtspunkte der -, V 587
- Penta- und Hexa-*m*-xylylen, 186
- Penta- und Octaacetylglucosen, Glycoside aus -, 537; V 592
- Pentahendecafulvalen, Synthese und Eigenschaften, V 589
- Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartig an Kunstharzaustauscher gebundenen Bausteinen, 581
- Perkin-Medaille der American Section der Society of Chemical Industry, C 262
- PERLMAN I. 125
- Permutern Subject Index to Science and Technology, N 585
- Peroxide; Internationales Symposium über die Chemie der organischen -, in Berlin-Adlershof, 13. bis 15. September 1967, N 136
- péroxydase, Hydroxylation aromatique de l'acide caféique par la -, V 552
- PERRELET L. C 136
- PERREN R. N 264
- PETERS T. C 101
- PFÄNDLER U. C 136
- PFEIFER, M 585
- Pflanzenschutz, Die wissenschaftlichen Grundlagen des -, B 602
- Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Neues Sprühreagens zum selektiven dünn-schichtchromatographischen Nachweis Nitrogruppen tragender -, 132
- Pharmakologie, Molekulare -, B 446
- Pharmazeutische Betriebe, Der -, Band 6: Glas im Laboratorium, B 168
- Pharmazeutische Chemie; 2. IUPAC-Symposium -, in Münster (Westfalen), 22. bis 26. Juli 1968, N 548
- Pharmazeutischen Chemie, Lehrbuch der -, B 204
- pharmazeutischen Chemie, Lehrbuch der -, B 482
- Pharmazeutische Gesellschaft, Deutsche -, N 584
- pharmazeutischen Industrie, Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der -, 329
- phenolischer Substanzen in Getränken, Elektrophorese -, V 551
- phénylalanine, La - précurseur de la phényl-acétaldéhyde dans l'arome de thé noir, 26
- Philips, Geldrop, 125
- phosphates basiques de calcium; Sur les réactions de synthèses des -, comme base d'une étude physicochimique de la calcification, V 548
- Phosphate, Beiträge zur Chemie der Enol-, 342
- Phosphates Minéraux Solides; Comptes Rendus du Colloque Internationale sur les -, in Toulouse, 16. bis 20. Mai 1967, N 585
- Phosphor, α -Aminoalkylierung von weißem -, V 590
- Phosphor/Stickstoff- π -Systemen, Untersuchungen über *d*-Orbital-Effekte in anorganischen -, V 35
- Phosphorus Chemistry, Topics in -, Vol. 3, B 204; Vol. 4, 481
- photochemischen Industrie, Chemical Engineering in der -, 311
- photochemischen Primärreaktion, Zur - der Silberphotographie, 426
- Photochemische Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, V 194
- Photographie und Film in Industrie und Technik; 2. Internationaler Kongress für -, in Köln, 2. bis 4. Oktober 1968, N 193
- Photographisches Kolloquium der ETH, 560; C 262; N 30, 101, 164, 192, 263, 511, 547, 583; V 37, 40
- Photography; 8th International Congress on High-Speed -, in Stockholm, 23. bis 29. Juni 1968, N 475
- photokina 1968, in Köln, N 193
- photons, L'analyse par activation aux γ et particules chargées, 116
- Photoreactions of aromatic molecules, V 435
- Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin; Grignard-Reaktionen am -, V 590
- Phthalazon, Chinazolin und Chinoxalin; Grignard-Reaktionen mit -, V 591
- Phthalsäureanhydrid-Herstellung, Kinetik- und Katalysatorstudien bei der -, 313

- Physical Adsorption, On -, B 109
- Physical Chemistry, The International Encyclopedia of - and Chemical Physics, B 43, 411
- Physical Techniques in Biological Research, Vol. 3, Part A: Cells and Tissues, B 42
- Physik und Chemie, Gilt die Gleichung: Leben = - ? 176
- Physikalisch-chemische Methoden der Korrosionsprüfung, Tagung in Frankfurt am Main, 23. und 24. April 1968, N 512
- Physikalisch-chemische Methoden und Fragen der Instrumentierung in der chemischen Forschung und Praxis, 209
- Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, N 30
- Physikalischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der -, B 206
- Physikalische Chemie und das Problem der chemischen Reaktivität, V 598
- Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, B 446
- Physikalisches Taschenbuch, B 485
- Physikalische Textilprüfungen, V 37
- physikalische Vergiftung, Über - und Adsorptionseigenschaften von Feststoffkatalysatoren, 382
- Physiological Conditions, Solubilization of a Tissue-Bound Activator of Plasminogen under -, 462
- physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse; Handbuch der -, 6. Band, Teil C: Enzyme, B 204
- Picolinat-Einkristall, ESR-Spektrum von Mn(II)-picolinat in Zn(II)-, V 596
- Pitches; Bituminous Materials: Asphalts, Tars and -, Vol. III, B 141
- Max-Planck-Gesellschaft, C 474
- Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, C 546
- Max-Planck-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, C 262
- PLANTA L. v. C 136
- Plasminogen, Solubilization of a Tissue-Bound Activator of - under Physiological Conditions, 462
- Plastic Deformation of Polyethylene, Molecular Mechanism of -, V 34
- plate efficiencies; Informal discussion meeting on the subject of -, in Runcorn, 21. Juni 1966, N 265
- Pneumatische Elemente der Regelung und Steuerung für Verfahrenstechnik und Energieversorgung, Lehrgang in Hamburg, 5. und 6. Oktober 1967, N 474
- POLANSKY O. E. C 101
- Polarographic Techniques, B 204
- polarographie inverse, Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par -, 578; V 598
- POLKE M. N 30, 101
- Polyamide, Amorphe - aus Terephthalsäure und verzweigten Diaminen, 65
- Polyethylene, Molecular Mechanism of Plastic Deformation of -, V 34
- Polymer Chemistry, Introduction to -, B 482
- Polymers, Optically Active Synthetic -, 49; Erratum, 144
- Polymer Science and Technology, Encyclopedia of -, Vol. 5: Dielectric Heating to Emulsion, B 410; Vol. 6: Enzymes to Finishing, B 484
- Polymerisation, Betrachtungen zur Emulsions-, 349
- Polymérisations à l'état vitreux, 454
- Polymerization-Depolymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein: Refinement of a Model, 460
- Polymerization of Diolefins by Monometallic Complexes of Transition Metals, Stereospecific -, V 475
- Polymerization, Equilibrium -, V 443
- Polymer systemen, Bildung und Eigenschaften von popcornartigen -, 449
- Polymetron AG, Glattbrugg, 488; N 193
- Polytechnic Institute of Brooklyn (USA), 49
- Polyunsaturated Acids, B 108
- Polyurethane, B 107
- Polyvinylchlorid, Untersuchungen über die thermische Stabilität von -, V 266
- Polyvinylidene Fluoride, Dielectric Constant of Rolled -, V 35
- popcornartigen Polymersystemen, Bildung und Eigenschaften von -, 449
- POPJACK G. C 30, 511
- PORAI-KOSHITS M. A. N 192
- PORRET D. M 408
- PORTER G. C 546
- POURADIER J. N 192
- PRABUCKI A. L. C 192
- Praktikum, Chemisch-technisches -, B 203
- Präparationsmethoden, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und -, B 410
- Präzisionsimpulsbürette mit digitaler Auswertung, Eine neuartige -, 488
- Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für 1967, C 546
- PRELOG V. C 29, 405, 546
- Preparative Inorganic Reactions, Vol. 3, B 602
- Pretema AG, Birmensdorf-Zürich, 487
- PRICE R. M 103
- PRIJS B. 500
- Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt-(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff, 538; V 595
- Primärreaktion, Zur photochemischen - der Silberphotographie, 426
- Princeton University, New Jersey, C 263
- Principles of Heterogeneous Catalysis, Introduction to the -, B 483
- PRINZBACH H. N 434, 511, 547
- Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen, Ein neues -, 575; V 592
- Programmed Temperature Gas Chromatography, B 111
- Programmieren technischer Probleme; Einführung in das -, Lehrgang in Karlsruhe, 9. bis 14. Oktober 1967, N 474
- Progrès récents de la chimie organique et analyse: Principes immédiats de type nouveau - Méthodes nouvelles d'analyse, V 549
- Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. IX: Polyunsaturated Acids, Part I, B 108
- Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7, B 43
- Progress in Nuclear Energy, Series IX: Analytical Chemistry, Vol. 6, B 141
- Protein Chemistry; Advances in -, Vol. 21, B 110
- Protein; Polymerization-Depolymerization of Tobacco Mosaic Virus -: Refinement of a Model, 460
- Proteinnahrungsmittel und -konzentrate; Internationales Symposium über -, in Mysore (Indien), 27. Juni bis 4. Juli 1967, N 136
- Prüfung von Farbechtheiten, V 36
- Prüfapparatur, Über eine neue Katalysator-, 134
- Pt (IV), Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von - mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln, 87
- PUGIN A. M 103
- Purification of Fibres, Impurities in Fibres; -, B 447
- [2.2](3,5) Pyridinophan, Synthese von -, 509
- Q**
- Quantenchemie für Chemiker, B 142
- Quantum Chemistry, International Journal of -, N 548
- The Queen's University of Belfast (England), N 192; V 443
- R**
- RABI I. I. C 547
- Radikationen, Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer -, V 589
- radioactifs; La méthode des indicateurs -: principe, avantages et limites, 1
- Radioactive Materials, Chemical Analyses of -, B 484
- radioaktiven Reagenzien, Die Analysen mit - und die radiometrischen Titrationsen, 16
- Radioanalytical Chemistry, Journal of -, N 475
- radiochemische Analysen, Die Verwendung von Rechenautomaten für -, 125
- radiochemische Anwendung des Mößbauer-Effekts, Chemische und -, 145

- Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie 1, 113, 145
- radiochemische Methoden; Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, – und dem Kleinmassenspektrometer, 235
- radiochimiques, Réactions d'échange isotopique et analyses –, 148
- Radioisotope in der Chemie, Tagung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, in Bern, 19. Oktober 1967, N 434
- radioisotopes; Colloque sur l'utilisation des – et des rayonnements dans les études sur les matières organiques du sol, in Wien, 15. bis 19. Juli 1968, N 584
- radioisotopes, Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des –, 151
- Radioisotopen in der Pharmakologie; Internationale Konferenz über die Anwendung von –, in Genf, 20. bis 23. September 1967, N 136
- Radioisotopen, Steigender Verbrauch von –, N 137
- Radiometric Titrations, B 603
- radiometrischen Titrations, Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die –, 16
- Raffinerie in Cressier, Eröffnungsfeier der –, M 32
- Randschichtkatalyse, V 40
- Rare Earths, Complexes of the –, B 43
- RASCHE G. C 136
- RASSAT A. N 30
- RAUMER J. V. C 263
- rayonnements; Colloque sur l'effet des – sur la différenciation cellulaires, in Monaco, 1. bis 5. April 1968, N 584
- Reaction Mechanism, Organic –, B 604
- Reaction Rates and Mechanisms, Solvent Effects on –, B 270
- Reaction Rates, Theory of Elementary Gas –, B 43
- Reactions, Extrusion –, B 603
- Reactions, Preparative Inorganic –, Vol. 3, B 602
- Réactions d'échange isotopique et analyses radiochimiques, 148
- réactions de synthèse des phosphates basiques de calcium; Sur les –, comme base d'une étude physicochimique de la calcification, V 548
- réactivité de la benzothiazoline, Structure et –, V 476
- Reagenzien, Die Analysen mit radioaktiven – und die radiometrischen Titrations, 16
- Reaktion, Eine neuartige Copesche –, V 594
- Reaktionen, Eigentliche und uneigentliche Lösungs –, V 439
- Reaktionen in und an festen Stoffen, B 207
- Reaktion mit Grignard-Carbinolen, Über eine neue Ringschluß –, V 592
- Reaktionen von Oxyradikalen, Bildung und –, 557; V 587
- Reaktionen am Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin; Grignard –, V 590
- mit Phthalazon, Chinazolin und Chinoxalin; Grignard –, V 591
- Reaktionen von Sauerstoff mit organischen Verbindungen, Symposium des Stanford Research Institute, 28. August bis 1. September 1967, N 31
- Reaktionen des Selentrioxids, Über einige –, 162
- Reaktionen, Umlagerungs- – an Indol-Derivaten, 517
- Reaktionstechnik; 4. Europäisches Symposium «Chemische –», in Brüssel, 9. bis 11. September 1968, N 164, 165
- Reaktionsverhaltens, Versuch einer Deutung des – von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation, 89
- Reaktivität von Koordinationsverbindungen. Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff, 538; V 595
- Reaktivität, Physikalische Chemie und das Problem der chemischen –, V 598
- Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, C 101; N 101
- REBLIN H. J. M 408
- Rechenautomaten, Die Verwendung von – für radiochemische Analysen, 125
- Recueil de problèmes de chimie physique, B 111
- Redistribution Reactions in Chemistry; Internationale Konferenz –, in New York, 13. bis 15. Juni 1967, N 192
- rédox, échanges –; Séparations rapides de traces de Pb^{+2} au moyen du mercure (–), V 552
- Regelung in der Verfahrenstechnik, N 30
- Regelungstechnik; Praktische –, Lehrgang in Frankfurt am Main, 25. bis 30. September 1967, N 474
- REICHSTEIN T. C 262, 405, 432, 583; N 192, 511
- Reichstein-Stipendium, C 432
- REINEN D. N 137
- Reinhaltung der Luft, N 193
- Tagung «Schwerpunkte der Emissionsbekämpfung», in München, 24. bis 26. Oktober 1967, N 435
- Rekristallisation eines feinteiligen Zinkoxids im Elektronenstrahl, 28
- RENFER H. R. C 136
- RENNER A. M 408
- RENOLD A. C 163
- Research, Accounts of Chemical –, N 584
- résinique, Synthèse de DIELS-ALDER en série – et études stéréochimiques, V 593
- Resonance, Electron Spin –, B 483
- Resonanz, Kernmagnetische –, B 143
- REVEL G. 116
- Rezepten, Die Übertragbarkeit von Labor- – in den Produktionsbetrieb, V 36
- RHEINER A. 342
- Rhenium; Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, –, and Their Alloys in the Temperature Range 1500–3000°K, 290
- RICHARZ W. 277
- RICKLI E. N 101
- Ringe, Die Konformationen der mittleren –, V 137
- Ringschlußreaktion mit Grignard-Carbinolen, Über eine neue –, V 592
- Ringsystem der Metacyclophanreihe, Ein 40gliedriges –, 472
- RINKE H. M 408
- RIVA C. N 547
- ROBINSON R. C 546
- Röhrenreaktor, Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoffen mit Wasserdampf im –, 368
- Rolled Polyvinylidene Fluoride, Dielectric Constant of –, V 35
- ROMETSCH R. N 30
- Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Anthrachinonfarbstoffes, 96
- Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen, 247
- ROOTHAN C. N 548
- ROSENHAUER K. N 30
- Royal Institution, London, C 546
- Royal Military College of Science, Department of Physics, Shrivenham (England), M 408
- RUCKSTUHL E. C 136
- RUDOLPH J. N 193
- RUEDENBERG K. N 30
- RÜEGG J. C. C 474
- RÜEGG R. V 587
- Ruhr-Universität, Nordrhein-Westfalen, C 474
- Rühren, N 512
- RUSKE W. C 546
- RÜST E. N 192
- ruthenium et d'osmium, Spectres infrarouges et réactivité des dérivés pentacarbonylés de –, V 441
- Rüttgerswerke, Raxel, M 103
- RUZICKA L. C 29, 433; N 263
- Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1967, C 511
- S
- Salicylsäure-Derivaten, Spektrofluorimetrische Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von –, V 598
- 8^e Salon International de la Chimie, in Paris, 24. Mai bis 1. Juni 1968, N 475
- salzartig an Kunstharzaustauscher gebundenen Bausteinen; Peptidsynthesen mit aktivierten –, 581
- Salze, Über Tetrazolium – und deren Tetrazaderivate, 413

- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, neue Folge 61: Katalytische Hydrierungen im organisch-chemischen Laboratorium, B 168
- Sandoz AG, Basel, 44, 144, 168, 208, 272, 338, 342, 349, 352, 412, 488, 515, 578; C 30, 135, 192, 547, 583; M 33, 103, 104; N 263, 511; V 589, 592
- Fabrikationsabteilung Chemikalien, 338, 349
 - Farbstoffe und Musterkarten, 44, 144, 168, 208, 272, 412, 488
 - Forschungsabteilung Agrochemikalien, 342
- SANTACROCE C. N 137
- SARAZIN A. 125
- SAUERLÄNDER HEINZ, M 33
- Sauerländer AG, Verlag, Aarau, M 33, 406
- Sauerstoff, Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem -, 538; V 595
- Sauerstoffverbindungen, B 206
- säurekatalysierten Hydrolyse, Zum Mechanismus der - aliphatischer Diazoverbindungen, V 592
- Säureschutzbaues, Kleines Handbuch des -, B 411
- SCF-MO-Berechnungen an fluoro-aromatischen Verbindungen, V 590
- SCHÄFER H. C 474
- SCHÄR M. C 136
- SCHEFER W. N 101
- SCHEIDEGGER U. V 195
- SCHELLENBERG M. M 104
- SCHETTY G. N 263, 405, 547
- SCHILDKNECHT C. E. N 192
- SCHLÄFER H. L. N 30
- SCHLÜNDER E.-U. C 29
- Schmelzen; Analyse und Chemie der -, Tagung in Freudenstadt, 9. bis 11. Mai 1967, N 101
- Schmelz- und Siedepunktbestimmung, Ein automatisches Gerät für die -, 144
- SCHMID P. N 30
- SCHMID R. M 408
- SCHMIDT E. C 474
- SCHNEIDER L. M 104
- SCHNYDER K. C 136
- SCHOBERT H. M 406
- SCHÖLLKOPF U. N 583
- SCHÖNFELD T. 15
- SCHOTT E. C 135
- Schulrat, Schweizerischer -, C 511
- SCHUMACHER E. N 192, 434, 583
- SCHÜNDEHÜTTE K.H. M 104
- SCHWARZ F. C 433
- Schwebstofftechnische Arbeitstagung 1967, in Mainz, 26. und 27. Oktober 1967, N 263
- Schwefels, Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen - bei Vulkanisationsprozessen, 180
- Schwefeltrioxid, Sulfierungen mit -, 338
- SCHWEIKERT E. 116
- Schweizer Mustermesse, M 31; N 136, 137, 164, 474, 511, 584
- Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen, Forschungsinstitut, 306; M 33
- Schweizerischen Amts- und Spital-Apotheker, Gesellschaft der -, V 437
- Schweizerischer Apothekerverein, C 433; N 584
- Schweizerischer Chemiker-Verband, 404, C 546
- Arbeitstagungen, M 32
 - Beziehungen zu befreundeten Organisationen, M 32
 - Budget 1967, M 407
 - *Chimia*, Bericht über die - im Jahre 1966, M 32, 33, 406
 - 47. Generalversammlung 1966, in Bern, 5. Februar, Protokoll, M 406
 - Generalversammlung 1967, in Burgdorf, 4. Februar, M 34
 - 48. Generalversammlung 1967, Protokoll, M 406
 - Generalversammlung 1968, in Schwerzenbach, 27. Januar, M 585
 - Gesellschaftliches, M 32
 - ILMAC 66, 3. -, in Basel, 17. bis 21. Oktober, 1, 209, 217, 226, 235, 247; M 31, 32, 407
 - ILMAC 68, 4. -, in Basel, 9. bis 14. September, M 32; N 164, 511
 - 3. Internationales Farbensymposium, in Interlaken, 16. bis 19. Mai 1967: Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, M 103, 166, 406, 407, 435
 - Jahresbeitrag 1967, M 407
 - Jahresessen, M 32, 34, 407
 - Mitglieder, Neue -, M 32, 33, 102, 166, 193, 435, 512, 548, 585
 - Mitteilungen, M 31, 102, 137, 166, 193, 406, 435, 512, 548, 585
 - 1. Schweizerisches Treffen für Chemie in Basel, 17. bis 21. Oktober 1966, 1, 209, 217, 226, 235, 247; M 31, 32, 33
 - 2. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, September 1968, N 164, 511
 - Sekretariates, Bericht des - über das Jahr 1966, M 32, 406
 - Sonderheft «Prof. Dr. ROBERT WIZINGER zur Emeritierung», M 33
 - Stellenvermittlung, Schweizerische Technische - (STS), M 33
 - 4. Symposium über makromolekulare Stoffe (vernetzte Kunststoffe), in Brunnen, 7. und 8. September 1967, M 137, 406, 407
 - Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1966, Bericht über die -, M 31, 406
 - Titelfrage «Chemiker HTL», M 33; V 201
 - Treffen für Chemie; Schweizerisches -, in Basel, 17. bis 21. September 1966, 1, 209, 217, 226, 235, 247; M 31, 32, 33
- Wintertagung 1966, in Bern, 5. Februar: AUGUST KEKULÉ und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie, M 32
 - Wintertagung 1967, in Burgdorf, 4. Februar: Probleme der Ernährung, 501; M 34, 406, 407
 - Wintertagung 1968, in Schwerzenbach, 27. Januar: Besichtigung der Firma Inrescor und Kurzvorträge, M 585
 - Wissenschaftliche Kommission, M 32, 407
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, 274, 426, 537, 538, 541, 544, 557, 572, 575, 578; C 100, 432, 546; M 32, 33; N 512; V 435, 586
- Winterversammlung 1967 in Fribourg, 25. Februar, 426; V 435
 - Sommerversammlung 1967, in Schaffhausen, 30. September, 537, 538, 541, 544, 557, 572, 575, 578; V 586
- Schweizerische chemische Industrie, 40, 106, 138, 166, 201, 268, 408, 444, 479, 513, 553, 599
- Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, N 512
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 32, 33; N 512; V 549
- Schweizerische Gesellschaft für Automatik, N 512
- Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, M 32
- Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, 42, 107, 140, 167, 202, 269, 274, 404, 409, 446, 481, 515, 554, 601; C 100, 434, 547, 583; M 32, 33; N 512
- Schweizerische Gesellschaft für Motortreibstoffe, M 33
- Schweizerisches Komitee für Chemie, M 32, 406
- schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft -, N 512
- Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 188, 387, 426, 464, 500; C 163
- Schweizerische Pharmakopöe-Kommission, C 100
- Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dotikon, Forschungs- und Entwicklungsabteilung, 356
- schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker -, N 512; V 201
- Schweizerischer Technischer Verband, N 547
- Schweizerische Teerindustrie AG, Pratteln, 336
- Schweizerisches Treffen für Chemie an der ILMAC, 1. -, 1, 209, 217, 226, 235, 247; M 33
- 2. -, N 164, 511
- Schweizerischer Verband der Ingenieur-Agronomen, N 30

- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen in der Technik (svmt), M 33; N 512; V 512
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Colonisten, C 163; N 101, 405, 548; V 36
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (sva), 1; N 101, 192, 434, 475, 512
- Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, M 33; V 36
- Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie, M 32; N 101, 512
- Schweizerische Vereinigung für Lack- und Farbenchemiker, N 512
- SCHWYZER R. V 587
- Science Council of Japan, N 264
- Sciences Naturelles, Société Vaudoise des -, 454; N 30, 192, 263, 547, 583; V 35, 138, 548
- Scientific Information; Institute of -, Philadelphia, N 137
- sclérol-lactone; Synthèses stéréosélectives de deux trioxydes $C_{18}H_{30}O_3$ stéréoisomères, d'ambréinolate et de -, à partir de dérivés du (+)-manool, V 441
- SEIBL J. C 136
- SEILER H. G. C 30
- Selectochimica S.A., Locarno, N 406
- Selentrioxids, Über einige Reaktionen des -, 162
- Self-Condensation, The Alkali-Catalyzed - of Isophorone, 260
- SEMPERT M. C 136
- SENARCLENS G. DE, C 135
- séparation chromatographiques, Effet de la température sur l'efficacité de la - de certaines paires de terres rares, 188
- Separation Processes; Diffusional -: Theory, Design and Evaluation, B 43
- Séparation rapide de l'argent par échange rédox avec le mercure et amalgamation, V 442
- Séparations rapides de traces de Pb^{+2} au moyen du mercure (échanges rédox), V 552
- SEPAW, Sektion Schweiz, Tagung in Zürich, 18. Juni 1966, V 443
- SERAI (Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie), N 193
- Shell Switzerland, Zürich, V 443
- Showa University, School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo, V 549
- Siebkatalysatoren; Molekular-, ihr Aufbau und ihr Einsatz, 295
- Siedepunktbestimmung, Ein automatisches Gerät für die Schmelz- und -, 144
- SIEGEL A. 462
- SIEGEL E. M 104
- SIGEL H. C 263
- SIGNER R. N 192, 263
- Silberphotographie, Zur photochemischen Primärreaktion der -, 426
- silicium, Dosage du - dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides, 544; V 597
- Siliciumaromatische Verbindungen, Über neue -, V 589
- Siliciumverbindungen; 2. Internationales Symposium über die Chemie der organischen -, in Bordeaux, 2. bis 12. Juli 1968, N 548
- SIMON E. N 406
- SIMON W. C 583; M 32; V 38
- Sinensal, Die Synthese von α - und β -, V 593
- SLATER J. C. N 548
- SMITH H. M. C 192
- Société de Chimie Industrielle, Paris; Prix 1968 du Cinquantenaire de la -, N 406, 475
- Société de Chimie Physique, N 31
- Société Chimique de Belgique, N 435
- Société Chimique de France, C 434, 511
- Société Chimique de Genève, N 30, 101, 263, 511, 547; V 39, 105, 200, 441, 476, 548
- Société française de Photographie, C 262
- Société Fribourgeoise de Chimie, N 434, 511, 583; V 588
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, 454; N 30, 192, 263, 547, 583; V 35, 138, 548
- Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, 363
- Society of Chemical Industry, American Section, C 262
- Sojaextrakten, Weitere Untersuchungen zum Nachweis von - in Orangensaftkonzentraten, V 552
- Solubilization of a Tissue-Bound Activator of Plasminogen under Physiological Conditions, 462
- Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms, B 270
- Sorbonne, Paris, C 262
- SORKIN E. C 263
- SPÄHN H. C 29
- Spectres infrarouges et réactivité des dérivés pentacarbonylés de ruthenium et d'osmium, V 441
- Spectrometry, Applications of Mass - to Organic Chemistry, B 42
- Spectrometry, Problems and Progress in High Resolution Mass -, 226; M 32
- Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, More -, B 483
- Spectroscopicum; XIV. Colloquium - Internationale, in Debrecen (Ungarn), 7. bis 12. August 1967, N 136
- spectroscopique, Préparation et étude - de dérivés carbonylés d'osmium, V 595
- Spectroscopy, Atomic Absorption -, B 140
- Spectroscopy in Education, Vol. 4: More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, B 483
- SPEISER P. P. C 164
- Spektralanalyse; Absorptions- - im ultraviolett, sichtbaren und infraroten Gebiet, B 484
- Spektrfluorimetrische Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von Salicylsäure-Derivaten, V 598
- Spektrometrie, Heutiger Stand der Atomabsorptions-, 217
- Spektroskopie; Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarot-, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer, 235
- Spektroskopie, Theorie und Experiment in der ESR- - aromatischer Radikationen, V 589
- spektroskopischen Methoden, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit -, B 485
- Spektrum, ESR- - von Mn(II)-picolinat in Zn(II)-picolinat-Einkristall, V 596
- Spektrum, Das Matrix- - des Eisen(III)-Chlorids im fernen Infrarot, V 595
- Spin Resonance, Electron -, B 483
- Spital-Apotheker, Gesellschaft der Schweizerischen Amts- und -, V 437
- Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 5: Viscosimetric Flows of Non-Newtonian Fluids, B 271
- Sprühreagens zum selektiven dünn-schicht-chromatographischen Nachweis Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittel-wirkstoffe, Neues -, 132
- STAAB H. A. C 101
- Stabilität von Polyvinylchlorid, Untersuchungen über die thermische -, V 266
- Standardmethoden der praktischen Chemie. Hauptgruppe: Präparative Methoden der organischen Chemie, Arbeitsvorschriften für Unterricht und Praxis. Lieferungen I b und I c: Allgemeine Arbeitstechnik II und III, B 205
- Stanford Research Institute, Menlo Park (USA), N 31
- Stanford University (USA), C 101
- STAUB H. C 474
- STEINER P. C 136
- STEINITZ K. B 446
- Steinkohlenteer, Die Gewinnung von Naphthalin aus dem -, 336
- STEINMETZ R. M 104
- STEPHAN K. C 29
- Stereochemie, Einführung in die -, N 512
- Stereochemie; 3. Echem-Konferenz über -, auf dem Bürgenstock, 28. April bis 4. Mai 1968, N 548
- Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, B 207
- stéréochimiques, Synthèse de DIELS-ALDER en série résinique et études -, V 593
- Stereospecific Polymerization of Diolefins by Monometallic Complexes of Transition Metals, V 475
- Sterilisation, Desinfektion, Konservierung, Chemotherapie, B 411

- Steringlycoside in grünen Blättern, Zur Bildung der -, V 595
- Steroide, 3-Oxo-7 α -methyl- Δ^4 ,⁹,¹¹-19-nor-, V 587
- STILLI E. M 407
- Alfred-Stock-Gedächtnispreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 474
- Stoffen, Reaktionen in und an festen -, B 207
- Stoffwechsel der Cyclite, Biosynthese und -, V 267
- STOLL A. C 135
- STOLL P. C 136
- STORK G. C 262
- Stouffer-Preis der Vernon-Stouffer-Stiftung, Cleveland, C 511
- Strahlenschutz, Eidgenössische Kommission für -, C 136
- Strahlenschutzkurse für Monteure und Laboranten, N 101
- Strahlung, Film- und Festkörperdosimetrie ionisierender -, V 37
- STRAUMANN N. C 474
- STREITWIESER A. C 262
- Strontium; The Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, - and Barium, B 485
- STRÜBIN H. N 263
- Structural Correlation of 20-Hydroxyconopharyngine with Ibogaline, 133
- Structure of Actein, The -, 130
- Structure and Bonding, N 137
- Structures, The Determination of Crystal -, B 167
- Structure et réactivité de la benzothiazoline, V 476
- Strukturanalyse organischer Verbindungen, Massenspektrometrische -, B 141
- Strukturanalyse organischer Verbindungen; Methoden der -, Vortragstagung in Berlin, 21. bis 23. September 1967, N 405
- Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, B 485
- Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur, M 33
- STUMM W. C 583
- STURM W. C 136
- STÜSSI D. C 29
- Substituierte Glyoxaliminyldihydrazone, 27
- Suchtstoffprobleme in internationaler Sicht, V 437
- Sugars; The Amino -, Vol. II B: Metabolism and Interactions, B 205
- SUHR H. M 104
- Sulfierungen mit Schwefeltrioxid, 338
- Sufonierung von *p*-Nitrotoluol, Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen -, 361
- Surface Coatings, Modern -, B 108
- Surface 1966 (Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung), M 32
- Süßwasser aus dem Meer; 2. Europäisches Symposium -, in Athen, 9. bis 16. Mai 1967, N 136, 164
- SUTCLIFFE F. K. M 104
- SUTER P. C 136
- SVA-Kolloquium; 1. - Great Britain, an alternative economic source for enriched uranium fuel, in Zürich, 26. Oktober 1967, N 434
- SVF (Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten), M 33; V 36
4. Symposium über makromolekulare Stoffe (vernetzte Kunststoffe), in Brunnen, 7. und 8. September 1967, M 137, 407, 435
- Synthèse de DIELS-ALDER en série résinique et études stéréochimiques, V 593
- Synthese von Ecdyson, einem Häutungshormon von Insekten, V 37
- Synthese von Homologen, Stufenweise - des Äthylbenzols («gesättigte Oligostyrole»), 91
- Synthese Kohlenstoff-14-markierter organischer Verbindungen, Die -, B 108
- Synthese von 7 α -Methyl-3-oxo- Δ^4 ,⁹,¹¹-19-norandrostatrienen, V 587
- Synthese, Neuere Untersuchungen zur Bio- der Flavonoide, V 138
- Synthese von [2,2] (3,5) Pyridinophan, 509
- Synthese von α - und β -Sinensal, Die -, V 593
- Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, Grundlagen der -, B 111
- Synthèse d'hydrolyse calcique par double décomposition à pH constant, V 590
- synthèses; Sur les réactions de - des phosphates basiques de calcium, comme base d'une étude physicochimique de la calcification, V 548
- Synthèses stéréosélectives de deux trioxydes C₁₈H₃₀O₃ stéréoisomères, d'ambréinolide et de sclaréol-lactone à partir de dérivés du (+)-manool, V 441
- Synthesen in der Östron- und Equilenin-Reihe, V 477
- Synthesen; Peptid- mit aktivierten, salzartig an Kunstharzaustauscher gebundenen Bausteinen, 581
- Synthesis of Ethyl-trimethyl-pyrazine, a new Constituent of Cocoa Aroma, 510
- Synthesis, Organic -, Vol. 45, B 206
- Synthetic Polymers, Optically Active -, 49; Erratum, 144
- synthetischer Alkohol für die Herstellung von Tensiden, Ein neuer -, V 443
- synthetischen Carotinoiden, Die Anwendung und Bedeutung von - in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie, 329
- T
- Tabellenbuch Chemie, B 143
- TALOS A. 500
- Tantalum; Thermophysical Properties of -, Tungsten, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500-3000°K, 290
- Tars; Bituminous Materials: Asphalts, - and Pitches, Vol. III, B 141
- Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, B 555
- Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, C 164
- TAUBE H. C 101
- Tautomerie, Die - des 1,2,4-Triazols, 161
- TAVEL C. C 434
- TAYLOR R. T. M 104
- Teaching, New Trends in Chemistry -, N 137
- Technik und Gesellschaft, Thema des Deutschen Ingenieurtagess 1967, N 31
- Technik der oscillographischen Messungen, Die -, B 204
- Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen in der - (svmt), N 512; V 512
- Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer -, N 512; V 201
- Technikgeschichte, Hauptgruppe - des Vereins Deutscher Ingenieure, N 434
- Technikum Burgdorf, C 163
- Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VI, B 206
- technischen Chemie, Ullmanns Encyklopädie der -, 17. Band: Terpentilölprodukte bis Uran und -verbindungen, B 140
- Technische Entwicklung im chemischen Apparatewesen, N 165
- Technische Hochschule Braunschweig, C 546
- Technische Hochschule Clausthal, Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik, C 583
- Technische Hochschule Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, 537
- Technische Hochschule Delft, M 104
- Technische Hochschule Hannover, Kautschukinstitut, 180
- Technische Hochschule Karlsruhe, C 434
- Technische Hochschule München, 145; M 103; N 263, 511, 547; V 38
- Chemisches Institut Weihenstephan, V 38
- Institut für wissenschaftliche Photographie, N 263, 511, 547
- Physik-Departement, 145
- Technische Universität Dresden, Institut für Farbenchemie, 28
- Technischer Verband, Schweizerischer -, N 547
- Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH Zürich, V 266, 475
- Technisch-Chemisches Laboratorium der der ETH, V 34
- Technologie der makromolekularen Chemie, Reihe: Hilfsstoffe der Kunststofftechnik, B 142
- Technology, Encyclopedia of Chemical - (Kirk-Othmer), Vol. 10, B 141; Vol. 11, B 271

- Technology, Encyclopedia of Polymer Science and -, Vol. 5: Dielectric Heating to Emulsion, B 410; Vol. 6: Enzymes to Finishing, B 484
- «Technorama», Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum -, N 136
- Teer, Die Gewinnung von Naphthalin aus dem Steinkohlen-, 336
- Teerindustrie AG; Schweizerische -, Pratteln, 336
- Telefunken AG, Ulm, Forschungsinstitut, 413
- température sur l'efficacité de la séparation chromatographique de certaines paires de terres rares, Effet de la -, 188
- Temperature Gas Chromatography, Programmed -, B 111
- Tensiden, Ein neuer synthetischer Alkohol für die Herstellung von -, V 443
- Terephthalsäure, Amorphe Polyamide aus - und verzweigten Diaminen, 65
- Ternäre Komplexe in Lösung, 489
- terres rares, Effet de la température sur l'efficacité de la séparation chromatographique de certaines paires de -, 188
- Tetraazaderivate, Über Tetrazoliumsalze und deren -, 413
- Tetrahydrofuran; Partialdrücke verdünnter Lösungen von - in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan, 94
- Tetrazoliumsalze und deren Tetraazaderivate, Über -, 413
- Textile Chemistry, Vol. II: Impurities in Fibres; Purification of Fibres, B 447
- Textile Labortechnik, V 36
- Textilchemiker-Repetitorium, N 101
- Textilfasern, Neuere Methoden zur chemischen Untersuchung der -, N 101
- Textilmaschinenausstellung; 5. Internationale - (ITMA 67), in Basel, 27. September bis 6. Oktober 1967, N 474
- Textilprüfungen, Physikalische -, V 37
- Textilveredlungsindustrie, Aufgaben und technische Probleme des Labors in der -, V 36
- Textilveredlungsindustrie, Verband der schweizerischen -, N 548
- Thallium; The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and -, B 270
- thé noir, La phénylalanine précurseur de la phénylaldéhyde dans l'arome de -, 26
- THEIMER K. 342
- Theoretische Chemie; Ferienkurs über -, in Frascati, 11. bis 21. Oktober 1967, N 406
- Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikationen, V 589
- Theory of Elementary Gas Reaction Rates, B 43
- thermique, L'analyse -: Quelques applications originales de l'Analyse Thermique Différentielle en chimie inorganique, V 200
- thermische Stabilität von Polyvinylchlorid, Untersuchungen über die -, V 266
- Thermoanalytical Methods of Investigation, B 43
- thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle, Zur informationstheoretischen Deutung der -, V 589
- Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500-3000°K, 290
- THILO E. C 511, 547
- THIROT G. M 103
- THOMSON R. H. M 104
- TILAK D. M 104
- TIMM B. N 102
- Tin; Compounds of Germanium, - and Lead Including Biological Activity and Commercial Applications, B 481
- TISSIÈRES A. C 583
- Tissues, Cells and -, B 42
- Titrationen, Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen -, 16
- Titrations, Radiometric -, B 603
- Tobacco Mosaic Virus Protein: Polymerization-Depolymerization of -: Refinement of a Model, 460
- TOBEL H. v. M 103
- TODD A. R. N 263
- Tokyo University of Education, N 264
- Ton-Gesellschaft, Gründung einer Internationalen -, N 264
- Ton-Konferenz; Internationale - 1969, in Tokio, September, N 264
- Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3, B 204; Vol. 4, B 481
- TOUSSET J. 125
- Toxikologisches Informationszentrum des Schweizerischen Apothekervereins, C 433
- TRABER H. A. N 583
- traces de Pb²⁺, Séparations rapides de - au moyen du mercure (échanges rédox), V 552
- Transition Metal Chemistry, Vol. 2, B 108; Vol. 3, B 109
- Transition Metals, Compounds of -, B 270
- Transition Metals, Stereospecific Polymerization of Diolefin by Monometallic Complexes of -, V 475
- Transportes von radioaktiven Stoffen; Informationstagung über die neuen Vorschriften bezüglich des -, in Bern, 23. Mai 1967, N 192
- transuraniens artificiels, Les éléments -, B 447
- Treatise on Analytical Chemistry, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 4, B 143; Vol. 13, B 205
- Trennmethode; 4. Internationale Tagung über - unter besonderer Berücksichtigung der Chromatographie, in Heidelberg, 10. bis 13. Oktober 1967, N 101, 406
- Triangle Research Institute, Durham (USA), V 34, 35
- Triarylhydrazyl, Ein neues stabiles -, 536
- Triatex AG, Zürich, N 548
- Triazols, Die Tautomerie des 1,2,4-, 161
- trioxydes C₁₈H₃₀O₃ stéréoisomères; Synthèses stéréosélectives de deux -, V 441
- 1,3,5-Triphenylhexan; Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und -, 94
- Tropilidene; Heteroquadricyclane, Hetero-, V 587
- Trüb, Täuber AG, Hombrechtikon, N 193
- Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, C 29
- Tungsten; Thermophysical Properties of Tantalum, -, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500-3000°K, 290
- Typon AG, Burgdorf, C 262
- U
- Übertragbarkeit von Laborrezepten in den Produktionsbetrieb, Die -, V 36
- Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik, Beispiele und -, B 486
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 17. Band: Terpinolprodukte bis Uran und -verbindungen, B 140
- ULMER F. C 511
- Umlagerungsreaktionen an Indol-Derivaten, 517
- Umvinylierungen und verwandte Reaktionen, 82
- UNESCO, N 137
- Union Carbide Europa S. A., Genf, 295
- Union Carbide European Research Associates, Brüssel, V 38
- Union Carbide, Neue Anlagen der -, N 31
- Universal Oil Products, C 262
- Università di Milano, Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, 466
- Università di Roma, N 137
- Istituto di Chimica Organica, 131
- Università di Torino, C 100
- Universität Barcelona, C 135
- Universität Basel, 163, 188, 189, 489, 541; C 30, 100, 135, 263, 405, 432, 433, 474; M 103; N 192, 263, 511, 583; V 438, 595
- Institut für Anorganische Chemie, 163, 189, 489, 541; V 595
- Institut für Farbenchemie, 189; N 263, 511
- Institut für Organische Chemie, 189; N 192, 511, 583
- Pharmazeutisches Institut, 189
- Physikalisch-Chemisches Institut, N 192; V 438
- Physiologisch-Chemisches Institut, 189
- Universität Bern, 29, 94, 96, 187, 189, 247, 464, 468, 473, 510, 527, 535; C 30, 101, 135, 164, 192, 405, 547, 583; M 32, 103; N 101, 192, 263, 434, 566; V 35, 587, 590, 591, 595

- Chemische Institute, V 35
- Dermatologische Klinik, V 57
- Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie, 189
- Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 29, 189
- Institut für exakte Wissenschaften, N 434
- Institut für Lebensmittelchemie, 566
- Institut für organische Chemie, 94, 96, 187, 464, 468, 473, 510, 527, 535; N 192, 263; V 595
- Medizinisch-Chemisches Institut, 189
- Mineralogisch-Petrographisches Institut, Abteilung für Kristallographie und Strukturlhre, 247
- Pharmazeutisches Institut, 189
- Theodor-Kocher-Institut, 464, 527; N 101
- Universität Budapest, V 439
- Universität L. Eötvös, Budapest, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, 16
- Universität Frankfurt am Main, 582; C 511; N 30, 406
- Institut für Organische Chemie, 582
- Institut für Physikalische Chemie, N 30, 406
- Universität Freiburg im Breisgau, 472; C 100; N 138; V 138, 196
- Chemisches Laboratorium, 472
- Institut für Makromolekulare Chemie, N 263
- Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen, V 138
- Universität Göttingen, M 104
- Organisch-Chemisches Institut, N 583
- Universität Graz, Institut für physikalische Chemie, 99
- Universität Greifswald (DDR), Institut für Organische Chemie, 160, 162
- Universität Hamburg, C 262
- Universität Heidelberg, C 474; N 101; V 592
- Organisch-Chemisches Institut, N 101
- Universität Jena, C 29
- Universität Kiel, Institut für Physikalische Chemie, N 192; V 439
- Universität Köln, M 104
- Universität Leiden, Laboratorium für Organische Chemie, V 435
- Universität Marburg, M 104; N 30, 434
- Institut für Organische Chemie, N 30
- Universität München, 45; V 35, 40, 586
- Institut für anorganische Chemie, V 35
- Institut für Organische Chemie, V 586
- Physikalisch-Chemisches Institut, V 40
- Universität Saarbrücken, N 263
- Universität Szeged, V 439
- Universität Tübingen, M 104
- Universität Wien, 8, 449; C 30, 101, 135; M 407; N 30; V 267
- Institut für Physikalische Chemie, 8, 449; M 407; N 30
- Medizinische Fakultät, C 30
- Organisch-Chemisches Institut, Biochemische Abteilung, V 267

- Universität Würzburg, M 104
- Universität Zürich, 176, 190; C 30, 99, 101, 136, 405, 433, 474, 511, 547, 582; N 192, 511, 547; V 440, 595, 597, 598, 599
- Biochemisches Institut, 190
- Gerichtlich-Medizinisches Institut, C 433; V 597, 598
- Institut für Theoretische Physik, 176
- Organisch-Chemisches Institut, 190; N 192, 547; V 440
- Physikalisch-Chemisches Institut, 190; N 511; V 599
- Universitäts-Kinderklinik Zürich, Medizinisch-Chemisches Laboratorium, V 38
- Université de Bordeaux, Faculté des Sciences, N 548
- Université de Clermont-Ferrand, 274
- Université de Fribourg, 189, 517; C 263; N 434
- Institut de chimie inorganique et analytique, 189
- Institut de chimie organique, 189, 517
- Université de Genève, 189, 190, 546, 575, 581; C 30, 163, 164, 262, 474, 583; N 101; V 105, 200, 442, 476, 549, 552, 590, 597, 598
- Institut de Biologie Moléculaire, N 101; V 200
- Laboratoire de chimie analytique et de chimie minérale, 546, 581; V 552, 597, 598
- Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale, 190; V 105
- Laboratoire de chimie et d'électrochimie technique, 190, 575
- Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique, 189
- Laboratoire de chimie organique, V 476
- Laboratoire de chimie physique, 190
- Université de Lausanne, 1, 188, 190, 472; C 30, 135, 192, 547; N 30, 192, 434, 547; V 194, 548, 587, 588, 589, 590, 592
- Ecole Polytechnique (ÉPUL), Institut d'Electrochimie et de Radiochimie, 1
- Laboratoire de Chimie organique, 472; V 587, 588, 589, 592
- Institut de biochimie en collaboration avec l'Institut Suisse de recherches expérimentales sur le cancer, 190
- Institut de Chimie Minérale et Analytique, 188, 190
- Institut de Chimie Physique, N 30
- Institut de Radiophysique Appliquée, N 30, 192; V 548, 590
- Laboratoire de Chimie organique, 190; N 547; V 194
- Université Libre de Bruxelles, 134; V 38
- Université de Neuchâtel, 190; C 30, 101, 474; N 434
- Institut de chimie, 190
- Université de Paris, C 583; N 101; V 200
- University of Aberdeen, M 104
- University of Birmingham, N 475; V 586
- Chemical Engineering Department, V 586

- University of California, Berkeley, C 262
- University of California, San Diego, C 263
- University of Cambridge, C 546; M 32
- University of Cincinnati (USA), 290
- University of Leeds, M 104
- University of New Mexico (USA), N 31
- University of Oxford, N 264
- University of Pittsburgh, Department of Biophysics and Microbiology, 462
- University of Reading (England), Department of Chemistry, 113
- University of Sheffield (England), C 263
- University of St. Andrews (England), C 263
- University of Sussex, M 104
- University of Texas, Austin, V 590
- University of Wisconsin (USA), Department of Chemistry, 466
- Unterrichts an der Berner Hochschule, CARL EMANUEL BRUNNER (1796–1867) und die Anfänge des chemischen –, 566
- UREY H.C. N 263
- U.S. Department of Agriculture, Albany (USA), 280
- U.S. Public Health Service, 462

V

- vacuum distillation; Informal discussion meeting on special problems of –, in Amsterdam, 25. November 1965, N 265
- VAGELOS P.R. C 263
- Vakuums in der Metallurgie; Internationaler Kongreß über die technische Anwendung des –, in Straßburg, 13. bis 17. November 1967, N 435
- Vakuumaufdampftechnik; Lehrgang über – in Düsseldorf, 20. und 21. Juni 1967, N 264
- Valence and Reactivity; International Symposium on –, in Oxford (England), 9. bis 11. Januar 1968, N 264
- VANDORSTEN A.C. 125
- Varian Aerograph AG, Basel, V 39
- 5th Varian Aerograph Gas Chromatography Symposium, in Genf, 1. Dezember 1966, V 38
- Varian AG, Zürich, V 195
- Variotin, Über das Fungistatikum –, V 587
- Vaudoise, Société – des Sciences Naturelles, 454; N 30, 192, 263, 547; V 35, 138, 548
- VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure, N 30, 102, 192, 264, 434, 435, 474
- VDI-Handbuch Kunststofftechnik, N 435
- Verband für die Materialprüfungen in der Technik, Schweizerischer – (SVMT), M 33; N 512; V 512
- Verband der schweizerischen Textilveredlungsindustrie, N 548
- Verbindungen, Die Synthese Kohlenstoff-14-markierter organischer –, B 108
- Verdünnung, Die Methode der Isotopen –, 8
- Verein der Chemiker-Coloristen Schweizerischer –, C 163; N 101, 405, 548; V 36

XXXII

Verein Deutscher Ingenieure (VDI), N 30, 31, 102, 192, 193, 264, 434, 435, 474
 Verein Österreichischer Chemiker, N 406
 Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum «Technorama», N 136
 Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, 1; N 101, 192, 434, 475, 512
 Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, N 512; V 201
 Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische – (SVF), M 33; V 36
 Vereinigung für Klinische Chemie, Schweizerische –, M 32; N 101, 512
 Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische –, N 512
 Verfahrens-Ingenieure; Jahrestreffen der – 1966, C 29
 – 1967 in Frankfurt am Main, C 474
 Verfahrenstechnik, Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen –, B 486
 Verfahrenstechnik, Fortschritte der –, Band 7, B 604
 Verfahrenstechnik, Grundbegriffe der –, B 410
 Verfahrenstechnik, Regelung in der –, N 30
 Vergiftung, Über physikalische – und Adsorptionseigenschaften von Feststoffkatalysatoren, 382
 Vergiftung, Akute –, B 110
 Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten; Kongreß und Ausstellung – in Zagreb, 2. bis 11. Juli 1967, N 263
 Versammlungen, Kongresse, V 34, 105, 137, 194, 266, 435, 475, 512, 548, 585
 Versuchsanstalt, Eidgenössische Materialprüfungs- und – (EMPA), N 101
 VETTER R. C. C 100
 VIANI R. 511
 Vinylierungen, Um- – und verwandte Reaktionen, 82
 VIRTANEN A. I. N 263
 Virus Protein; Polymerization-Depolymerization of Tobacco Mosaic –: Refinement of a Model, 460
 Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids, B 271
 VISCONTINI M. N 547
 Viscose-Industrie, Die –, 363
 Vitamins, The Chemistry of the –, B 447
 vitreux, Polymérisations à l'état –, 454
 VOGEL E. M 104
 VOGEL W. C 29
 VOLTZ J. M 103
 Vorträge, N 30, 101, 164, 192, 263, 511, 557, 583
 Vulkanisationsprozessen, Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei –, 180

W

Dr. A. Wander AG, Bern, 515; C 583; M 33; N 406
 Wander Chemie AG, N 406
 WAGNER G. C 136
 WAHLSTER M. N 30
 WAKIL S. J. C 263
 WALD G. C 405, 547
 WANNAGAT U. N 193
 WARTBURG J. P. v. C 405
 Washington University (USA), C 263
 WASMER H. N 102
 Wasserdampf, Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoffen mit – im Röhrenreaktor, 368
 Wasserdampf, International vereinbarte Gleichungen für die elektronische Berechnung der Eigenschaften von Wasser und –, N 193
 Wasser-Kongreß; 20. Welt- –, in Lüttich, 22. bis 27. Mai 1967, N 192
 Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons, 541; V 595
 Wasserstoffbrückenbildung; Euchem-Konferenz über die Natur der –, auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland), 16. bis 21. April 1967, N 30, 161
 WATSON J. D. N 263
 WEDER B. C 136
 WEGMÜLLER H. M 104
 Wein, Zur Bestimmung der Gesamt-Ascorbinsäure in –, V 551
 WEISS E. C 163
 Weisz P. B. N 101
 7. Welt-Erdölkongreß, in Mexico City, 2. bis 8. April 1967, N 101
 20. Welt-Wasser-Kongreß, in Lüttich, 22. bis 27. Mai 1967, N 192
 WENGER P. C 136
 Werder-Medaille, C 29
 Werkstoffe, Physikalische Eigenschaften der –, B 446
 Werkstofftabellen; Dechema- –, 14. Lieferung: Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, B 446; 3. Lieferung: Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe, B 446
 WERLE E. N 584
 WERNER A. N 193; Erratum, 112
 Werner-Feier, in Zürich, 3. September 1966, M 32
 Abraham-Gottlob-Werner-Medaille, C 135
 Werner-Preis 1967 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 546
 WESSELY F. C 135
 WETTSTEIN A. C 99
 WICK A. M 103
 WIDMER F. M 408
 WIEBENGA E. H. N 264
 WIEBER-DALLE CARBONARE E. 500
 WILLHALM B. V 196
 WILLIAMS R. J. P. N 137

WILLSTÄTTER R. 45
 WINNACKER K. N 102
 WINTERSTEIN E. 273
 Wirkstoffe aus Fliegenpilzen, V 440
 WIRTH N. C 101
 Wirtschaft, 40, 105, 138, 166, 201, 268, 408, 444, 478, 513, 553, 599; M 33
 Wirtschaft, Nachwuchs in Wissenschaft und –, N 102
 WIRZ H. C 192
 Wissenschaft und Wirtschaft, Nachwuchs in –, N 102
 wissenschaftlicher Berater des Eidgenössischen Politischen Departements, C 434
 wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der –, 188, 387, 426, 464, 500; C 163
 wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes, Die –, B 602
 WITTIG G. C 546
 WIZINGER R. M 103
 Friedrich-Wöhler-Preis für physikalische Chemie, C 29
 WÖFLI W. C 434
 WOODWARD R. B. C 583
 Woodward-Forschungsinstitut, Basel, 557; C 546, 583; V 587
 Wörterbuch, Kunststofftechnisches –, Band III: Französisch-Deutsch, B 205
 WRIGHT N. C 474
 WÜRSCH J. C 136
 WYLER H. C 547

X

X-Ray Diffraction Methods, B 271
 Xylylen, Penta- und Hexa-*m*-, 186

Z

ZACHAU, 235
 ZANDER M. M 103
 ZAULI C. N 264
 ZBINDEN H. C 163
 Carl Zeiß, Oberkochen, C 136
 Carl-Zeiß-Stiftung, C 135
 Zellweger AG, Apparate- und Maschinenfabriken, Uster, N 193
 Zementindustrie; Technische Forschungs- und Beratungsstelle der Schweizerischen –, Wildeg, 353
 Zentralblatt, Chemisches –, C 546
 Zinkoxyds, Rekrystallisation eines feinteiligen – im Elektronenstrahl, 28
 Zn(II)-picolinat-Einkristall, ESR-Spektrum von Mn(II)-picolinat in –, V 596
 ZOLLINGER H. C 263; M 103, 104, 408; N 548
 ZSCHOCKE-GRÄNACHER IRIS, C 263
 ZUBER H. C 434
 ZUBERBÜHLER A. 500
 Zusammenbau des Hämoglobinmoleküls, Der –, V 436
 Zwischenprodukten, Grundlagen der Synthese von – und Farbstoffen, B 111

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie I

Im Rahmen des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie (17. bis 21. Oktober 1966), das zusammen mit der 3. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) vom Schweizerischen Chemiker-Verband in Basel veranstaltet wurde, führte die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie eine Fachtagung über Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie durch. Die neun an dieser Tagung gehaltenen Vorträge kommen in den Heften 1, 3 und 4 dieses Jahrganges zum Abdruck.

La méthode des indicateurs radioactifs: principe, avantages et limites*

Par P. LERCH

Institut d'Electrochimie et de Radiochimie, Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne

Summary

Radioactive substances have two generally quite distinct types of application according to whether they are used as radioactive tracers or as sources of ionising radiations. The tracer method is a general experimental technique which allows the evolution of a population of specific elements similar to each other to be observed by a process of labelling certain elements only. The indispensable conditions for the success of this method are discussed; the various ways of labelling are presented and compared. The advantages resulting from the choice of isotopic radioactive tracers are such that the radioactive tracer method is of great interest in the most diverse fields of science, medicine and industry. The exceptional sensitiveness of this technique makes it particularly adapted for use in analytical chemistry and also for the study of the behaviour of traces.

The existence of isotopic effects constitutes a fundamental limitation of the radioactive tracer method which may be capable of compromising its results. The physical isotopic effects which are at the basis of all the others are first explained; the different categories of chemical isotopic effects are then described and finally their incidence in radiochemistry is examined. The radiolytic action of radiation emitted by the radiotracers represents a second fundamental limitation to be considered by the radiochemist; the chemical transformations of the labelled molecules which occur at the very moment of disintegration constitute a third, not always negligible limitation; these phenomena are described and their importance evaluated.

Several experimental contingencies may also play a part in limiting the use of the radioactive tracer method; it is often essential to have available radio-isotopes of high specific activity; the radio-isotopic, radiochemical and chemical purity of the radioactive substances exercise an important influence. The choice of radio-isotope (half-life, nature and energy of the radiation emitted), when this is possible, can have a decisive influence on the success of the tracer method. Finally, the problem of radiation protection of the operators and the imperatives prescribed by it is touched upon.

1. Principe de la méthode

Les substances radioactives donnent lieu à deux genres d'applications le plus souvent bien distinctes, suivant qu'elles sont utilisées comme indicateurs radioactifs, ou comme sources de radiations ionisantes. Dans le premier cas, auquel est limité cet exposé, la radioactivité est un simple moyen analytique, qui permet de repérer un genre de molécules et de suivre son comportement. Dans le second cas par contre, les radiations émises par une source radioactive constituent un moyen physique capable d'influencer considérablement le comportement d'un système chimique.

D'une manière générale, la méthode des indicateurs est une technique expérimentale qui permet l'observation de l'évolution d'une population d'éléments spécifiques, animaux, objets, granules ou molécules par exemple, tous semblables entre eux, mais dispersés dans un milieu complexe d'autres éléments, par un procédé de marquage. Le marquage est loin d'être étendu à toute la population; au contraire, seul un petit nombre d'éléments de la population sont marqués. Pour que le marquage soit correct, deux conditions sont indispensables:

- a) Dès le départ, les éléments marqués doivent être distribués uniformément dans la population.
- b) Les éléments marqués doivent être identiques aux autres éléments de la population.

Au sens strict, ces conditions, et surtout la seconde, sont irréalisables, le fait même de marquer un élément de la population le différencie des autres éléments. Sur le plan

* Présenté le 17 octobre 1966, au Premier Congrès Suisse de la Chimie (journées sur l'application de la radiochimie à la chimie analytique).

expérimental, il faut se rapprocher au mieux de ces conditions idéales, l'effort étant par ailleurs adapté à la nature des résultats recherchés.

Le marquage le plus banal est le baguage des oiseaux, qui permet d'étudier notamment leurs migrations; de nombreuses autres méthodes macroscopiques de marquage sont utilisées. En chimie par contre, seul un marquage moléculaire peut être envisagé, dont nous distinguerons quatre types:

- a) le marquage physique
- b) le marquage isochimique
- c) le marquage isotopique
- d) le marquage isomérique (nucléaire)

énumérés dans l'ordre de perfection croissante.

En l'absence de réactions chimiques dans le système étudié, un *marquage physique* est suffisant. C'est le cas en hydrologie, où la fluorescéine est utilisée pour repérer le cheminement des eaux, ou des colorants en médecine interne, pour la mesure du volume sanguin. Le *marquage isochimique* consiste à marquer une espèce moléculaire par des molécules homologues, de proche comportement chimique. Plusieurs procédés d'entraînement utilisent ce principe: la syncristallisation par exemple; certaines familles d'éléments chimiques se prêtent assez bien à un tel marquage: alcalins (en particulier K-Rb-Cs), halogènes, terres rares notamment.

Le *marquage isotopique*, qui utilise des molécules identiques à la masse près, se rapproche mieux des conditions idéales. Deux modes de procéder sont possibles suivant que la molécule marquée contient un *isotope stable* ou un *isotope radioactif* de l'atome sur lequel a lieu le marquage: l'avantage des *indicateurs radioactifs* réside dans la facilité avec laquelle les radiations émises peuvent être directement mesurées de l'extérieur. Les isotopes stables sont néanmoins fort utilisés, lorsque les radioisotopes susceptibles d'être employés ont une période trop courte, ou que l'on craigne une action des radiations ionisantes sur le système étudié. Le *marquage isomérique* (nucléaire) est celui qui se rapproche le plus des conditions idéales; comme l'isomère nucléaire a sensiblement la même masse que les atomes qu'il marque, les effets isotopiques sont quasi nuls; seule, l'émission γ du nuclide isomère l'en distingue. Le procédé est limité à un nombre peu élevé d'isomères nucléaires utilisables. Enfin, un cas mixte doit être signalé, qui présente un grand intérêt en biochimie et en médecine, le *marquage isochimique à l'aide de molécules marquées*, où le radioélément indicateur ne correspond pas à un nuclide isotope stable dans les molécules non marquées. Le marquage d'albumines par une albumine radioiodée en est un exemple.

Le principal avantage de la méthode des indicateurs radioactifs réside dans sa *sensibilité* exceptionnelle; le repérage individuel des radiations émises a pour effet de permettre le comptage des atomes radioactifs, malgré leur masse infime. Ainsi, un nombre peu élevé d'atomes

marqués, de masse négligeable, peut servir d'indicateur à une masse macroscopique considérable. La masse m^* d'une substance radioactive pure de masse moléculaire M , marquée par un radionuclide de période T , est égale à:

$$m^* = N^* \frac{M}{N} = \frac{A \cdot T}{\ln 2} \frac{M}{N}$$

$$= 2,40 \cdot 10^{-24} M T A = 8,88 \cdot 10^{-14} M T A_{Ci}$$

ou N^* est le nombre des molécules radioactives, N le nombre d'AVOGRADO, A l'activité absolue exprimée en dps, ou A_{Ci} en Curie.

Le tableau ci-dessous donne la masse d'une substance radioactive pure de masse moléculaire égale à 100, dont l'activité de 200 dps est aisément mesurable avec une installation courante de comptage de la radioactivité, pour différentes périodes.

	$T = 1 \text{ heure}$ (3,6 · 10 ³ s)	$T = 1 \text{ jour}$ (8,64 · 10 ¹ s)	$T = 1 \text{ mois}$ (2,59 · 10 ⁶ s)	$T = 1 \text{ an}$ (3,15 · 10 ⁷ s)
Masse	$1,73 \cdot 10^{-12} \mu\text{g}$	$4,14 \cdot 10^{-11} \mu\text{g}$	$1,24 \cdot 10^{-9} \mu\text{g}$	$1,51 \cdot 10^{-9} \mu\text{g}$

L'ordre de grandeur des chiffres précédents laisse prévoir l'intérêt d'un marquage par un si petit nombre de molécules, compatible avec une détermination courante de radioactivité. Avec des instruments de mesure spécialement conçus, il est possible de réduire encore le taux de marquage d'un facteur 100 au moins. C'est l'extrême sensibilité de la méthode des indicateurs radioactifs qui en fait une technique de choix en chimie analytique comme dans l'étude des substances en traces: la plupart des exposés présentés à ce colloque le montreront.

Le second avantage de l'emploi des indicateurs radioactifs réside dans la facilité d'exécuter les mesures de radioactivité. Les instruments de mesure sont plus simples et moins coûteux qu'un spectrographe de masse. Par ailleurs, les déterminations sont plus rapides que les analyses chimiques; le pouvoir de pénétration des radiations ionisantes est tel qu'il est souvent possible d'éviter d'avoir à purifier les substances avant la mesure. Grâce aux spectromètres β ou γ , la discrimination d'énergie rend possible cette simplification même dans le cas de substances multi-marquées. Grâce à la facilité des mesures de la radioactivité, la méthode des radioindicateurs excelle pour l'étude dynamique des équilibres, comme pour la mesure de la vitesse des échanges moléculaires entre différentes phases ou constituants.

2. Limitations de principe: les effets isotopiques

Les *effets isotopiques* résultent des différences de constitution des isotopes d'un même élément; ils se manifestent par des différences quantitatives, généralement faibles, du comportement de chacun des isotopes; ils sont de nature physique, chimique ou biologique.

Les effets isotopiques physiques, à la base de tous les autres, ont leur origine dans l'inégalité des masses des nuclides isotopes surtout, mais aussi dans celle d'autres grandeurs nucléaires, comme le moment angulaire total notamment.

Différences relatives de masse

H	—	¹² C	—	³¹ P	—	²³⁴ U	— 1,7%
D	+ 100%	¹³ C	+ 8,3%	³² P*	+ 3,2%	²³⁵ U	— 1,3%
T*	+ 200%	¹⁴ C*	+ 16,7%	³³ P*	+ 6,4%	²³⁸ U	—

Ces effets isotopiques sont très marqués dans le cas de l'hydrogène, à cause des grandes différences de masses, et déjà bien plus faibles pour les éléments de bas nombre atomique; elles sont difficiles à mettre en évidence le plus souvent chez les éléments de haut nombre atomique.

Les effets isotopiques les plus considérables concernent la molécule diatomique H₂, puisqu'aucun élément plus lourd ne vient tempérer le doublement ou le triplement de la masse lorsque l'on passe de H₂ à D₂, et à T₂:

	H ₂	HD	D ₂	T ₂
Point de fusion	13,95 °K	16,60 °K	18,65 °K	20,6 °K
Point d'ébullition (1 atm)	20,39 °K	22,13 °K	23,67 °K	25,05 °K
Point critique	32,99 °K	35,41 °K	38,96 °K	40,5 °K
Chaleur de fusion	28,0 cal/mole	37,0 cal/mole	47,0 cal/mole	58,0 cal/mole
Chaleur de vaporisation (au P.E.)	219,7 cal/mole	263 cal/mole	302,3 cal/mole	333 cal/mole
Densité (20 °K)	0,08		0,170	0,282

Dans l'eau, la présence de l'oxygène atténue déjà beaucoup ces effets isotopiques:

	H ₂ O	D ₂ O
Point de fusion	0 °C	3,8 °C
Point d'ébullition	100 °C	101,42 °C
Point critique	374,2 °C	371,5 °C
Chaleur de fusion	1436 cal/mole	1515 cal/mole
Chaleur de vaporisation (au P.E.)	10515 cal/mole	10844 cal/mole
Densité, à 20 °C	0,99823	1,10530
Densité maximum	1,0000 à 3,98 °C	1,1060 à 11,23 °C
Viscosité, à 25 °C	8,91 mpoises	10,99 mpoises
Potentiel normal H ₂ /H ⁺ (D ₂ /D ⁺) à 25 °C dans H ₂ O ou D ₂ O resp.	0 V	— 0,0035 V
Mobilité de H ₃ O ⁺ (D ₃ O ⁺) à 18 °C dans H ₂ O ou D ₂ O resp.	3,27 · 10 ⁻³ cm ² /V · s	2,21 · 10 ⁻³ cm ² /V · s

Les différences de masses se répercutent sur les états énergétiques des atomes ou molécules isotopiques, d'où un déplacement des lignes spectrales. Pour les spectres atomiques, il s'observe même pour l'uranium:

Hydrogène		Uranium
H	4340,47 Å	²³⁸ U 4243,977 Å
D	4341,19 Å	²³⁴ U 4244,075 Å
		²³⁵ U 4244,122 Å
		²³⁸ U 4244,373 Å

Pour les molécules légères, le spectre de vibration est nettement déplacé, d'où modification de l'énergie de zéro E₀, donc celle de dissociation aussi. Ainsi, pour les molécules diatomiques (anharmonicité négligée):

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ entraîne } \frac{\nu_0}{\nu'_0} = \frac{E_0}{E'_0} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

où les *k* et *μ* sont les constante de force de rappel et masse réduite de la molécule, et *ν*₀ la fréquence de vibration; la molécule la plus lourde a une énergie de zéro et une fréquence plus faibles; l'énergie de dissociation E_D augmente par conséquent:

	$\tilde{\nu} = \nu/c$ (cm ⁻¹)	E ₀ (kcal/M)	E _D (kcal/M)
H ₂	4405,30	6,212	102,80
HD	3817,09	5,390	103,62
D ₂	3117,07	4,411	104,60
HT	3598,14	5,073	—
DT	2845,64	4,030	—
T ₂	2546,50	3,603	—
H ³⁵ Cl	2988,95	4,236	102,1
D ³⁵ Cl	2142,62	3,046	103,3
T ³⁶ Cl	1774,71	—	—
H ³⁷ Cl	2985,6	4,234	102,1
D ³⁷ Cl	2139,5	—	—

Le déplacement du spectre de rotation est bien plus petit et ne joue un rôle que dans le cas des isotopes de l'hydrogène; la molécule la plus lourde a une énergie de rotation un peu plus faible.

Les effets isotopiques chimiques potentiels apparaissent à l'équilibre; ils résultent des différences de potentiel chimique des isotopes. C'est ainsi que la loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre:

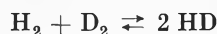


présente une constante différente de l'unité ($K = 1,035$ à 25°C):

$$\frac{[^{14}\text{NH}_3] \cdot [^{15}\text{NH}_4^+]}{[^{15}\text{NH}_3] \cdot [^{14}\text{NH}_4^+]} = K \neq 1.$$

Plus précisément, deux causes principales interviennent, le changement de symétrie d'une part et la différence de masse d'autre part.

Considérons d'abord les effets dus à un *changement de symétrie*, en supposant les autres provisoirement nuls. Soit l'équilibre en phase gazeuse:



Pour un nombre total N de moles dans un volume V , x_{H} et x_{D} , les fractions atomiques, les concentrations des trois constituants sont:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= N x_{\text{H}}^2 / V \\ [\text{D}_2] &= N x_{\text{D}}^2 / V \\ [\text{HD}] &= 2 N x_{\text{H}} x_{\text{D}} / V \end{aligned}$$

le facteur 2 dans la dernière expression provient de la double possibilité d'obtenir HD: $\text{H} + \text{D}$ ou $\text{D} + \text{H}$. D'ailleurs, la somme des moles dans V est bien N :

$$N x_{\text{H}}^2 + N x_{\text{D}}^2 + 2 N x_{\text{H}} x_{\text{D}} = N (x_{\text{H}} + x_{\text{D}})^2 = N$$

car $x_{\text{H}} + x_{\text{D}} = 1$. Alors:

$$K = \frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{D}_2]} = \frac{(2 N x_{\text{H}} x_{\text{D}} / V)^2}{N x_{\text{H}}^2 / V \cdot N x_{\text{D}}^2 / V} = 4$$

la constante d'équilibre est très différente de 1; par le même raisonnement, on montrerait qu'au contraire, lorsque la symétrie de H_2 ou de D_2 n'existe plus, comme dans HCOOH et DCOOD , la constante d'équilibre est égale à 1 (effets de masse négligés).

D'une manière générale, si σ représente le nombre de symétrie d'une molécule, ou nombre des orientations indistinguables de la molécule (HD : $\sigma = 1$; H_2 , D_2 : $\sigma = 2$; PCl_3 : $\sigma = 3$; PCl^*Cl_2 : $\sigma = 1$; ...), la mécanique statistique montre que $K = \sigma^n$, où n est le nombre des molécules de nombre de symétrie σ qui entrent en réaction. Les effets isotopiques potentiels de symétrie ne jouent en plein qu'aux hautes températures, où les équilibres chimiques sont essentiellement régis par des variations d'entropie, comme le montre la courbe ci-dessous, de $K(T)$ pour l'équilibre $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HD}$.

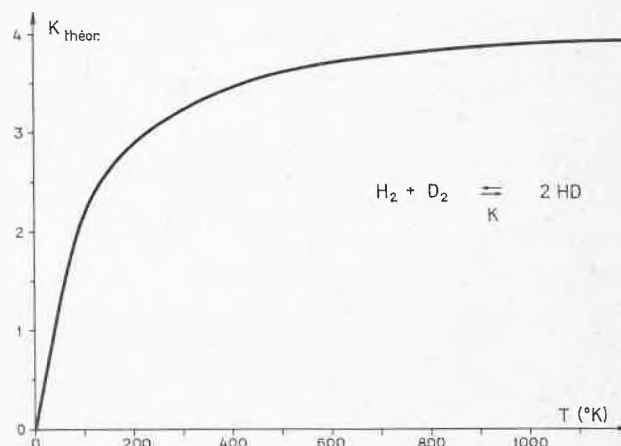


Fig. 1. Effets isotopiques chimiques potentiels de symétrie

Les effets isotopiques potentiels dus aux *différences de masse* induisent des changements dans les énergies de vibration, éventuellement de rotation et de translation, comme il a été dit plus haut; les molécules les plus

Equilibre				K_{exp}	K_{calc}				
H ₂	+	D ₂	↔	2 HD	3,28	3,25			
H ₂	+	T ₂	↔	2 HT	2,5 à 2,9	2,56			
D ₂	+	T ₂	↔	2 DT	—	3,82			
H ₂ O	+	D ₂ O	↔	2 HDO	—	3,96			
H ₂ O	+	T ₂ O	↔	2 HTO	—	3,42			
D ₂ O	+	T ₂ O	↔	2 DTO	—	3,59			
H ₂ O	+	HD	↔	H ₂ + HDO	3,70	3,70			
H ₂ O	+	HT	↔	H ₂ + HTO	6,26	6,19			
2 NH ₃	+	ND ₃	↔	3 NH ₂ D	24,40	24,77			
NH ₃	+	2 ND ₃	↔	3 NHD ₂	24,08	24,22			
¹² CO ₃ ⁻	+	¹³ CO ₂	↔	¹³ CO ₃ ⁻	+	¹² CO ₂	*	1,017	1,016
¹² CO ₃ ⁻	+	¹⁴ CO ₂	↔	¹⁴ CO ₃ ⁻	+	¹² CO ₂	*	—	1,024
¹⁴ NH ₄ ⁺	+	¹⁵ NH ₃	↔	¹⁵ NH ₄ ⁺	+	¹⁴ NH ₃	—	1,034	1,035
¹⁴ NO ₃ ⁻	+	¹⁵ NO ₂	↔	¹⁵ NO ₃ ⁻	+	¹⁴ NO ₂	—	—	1,09
H ¹² CN	+	¹³ CN ⁻	↔	H ¹³ CN	+	¹² CN ⁻	**	1,026	1,030
HC ¹⁴ N	+	C ¹⁵ N ⁻	↔	HC ¹⁵ N	+	C ¹⁴ N ⁻	**	< 1	1,002
H ³² SO ₃ ⁻	+	³⁴ SO ₂	↔	H ³⁴ SO ₃ ⁻	+	³² SO ₂	—	1,019	1,019
H ³² SO ₃ ⁻	+	³⁶ SO ₂	↔	H ³⁶ SO ₃ ⁻	+	³² SO ₂	—	1,043	1,039
³⁵ ClO ₃ ⁻	+	³⁵ Cl ³⁷ Cl	↔	³⁷ ClO ₃ ⁻	+	³⁵ Cl ₂	—	—	1,077
⁷⁹ BrO ₃ ⁻	+	⁷⁹ Br ⁸¹ Br	↔	⁸¹ BrO ₃ ⁻	+	⁷⁹ Br ₂	—	—	1,007
¹²⁷ IO ₃ ⁻	+	¹²⁷ I ¹²⁹ I	↔	¹²⁹ IO ₃ ⁻	+	¹²⁷ I ₂	—	—	1,0028
¹²⁷ IO ₃ ⁻	+	¹²⁷ I ¹³¹ I	↔	¹³¹ IO ₃ ⁻	+	¹²⁷ I ₂	—	—	1,005

* à 0°C

** à 18°C

légères sont les moins stables, de telle sorte que dans une réaction d'échange isotopique:



l'isotope léger a tendance à se concentrer dans le composé dont la liaison est la plus faible (plus faible constante de force k). Le tableau suivant donne les valeurs des constantes de la loi d'action de masse K pour divers équilibres isotopiques; les valeurs expérimentales coïncident assez bien avec les valeurs calculées par la mécanique statistique; elles ont été établies pour 25°C (voir le tableau à la page 4).

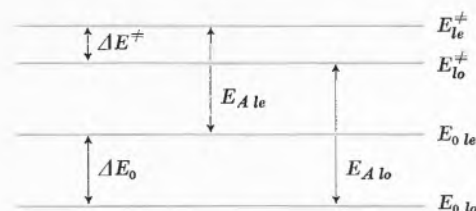
Les règles approximatives suivantes peuvent être formulées:

- $K - 1$ varie à peu près proportionnellement à la différence des masses isotopiques,
- les isotopes les plus lourds ont tendance à se concentrer dans la phase condensée,
- les isotopes les plus lourds s'accumulent de préférence dans le composé où l'élément considéré est au degré d'oxydation le plus élevé,
- lors d'une ionisation ou d'une dissociation, l'isotope le plus lourd se concentre dans la phase condensée pour autant que la forme dissociée possède un plus grand nombre de modes de vibrations (cas de HCN).

Les effets isotopiques chimiques cinétiques apparaissent au cours des réactions chimiques, mais disparaissent à la fin de celles-ci, à l'exception des effets intramoléculaires. Ces effets isotopiques se manifestent par un changement de la constante de vitesse k des réactions chimiques; les différences observées résultent du changement de l'énergie d'activation des molécules isotopiques; aux plus lourdes correspondent des énergies d'activation plus élevées, et par conséquent des constantes de vitesse de réaction plus basses. Il arrive aussi que les différences proviennent d'un changement du facteur de fréquence, pour les isotopes de l'hydrogène notamment; aux molécules lourdes correspondent de bas facteurs de fréquence, donc des constantes de vitesse de réaction également plus petites.

La théorie du complexe activé rend compte des effets isotopiques chimiques cinétiques; grâce à ce composé de transition, en équilibre thermodynamique avec les substances entrant et sortant de réaction, l'étude des effets isotopiques cinétiques peut aussi partir de la mécanique statistique. Le rapport des fréquences de chacune des variétés isotopiques du complexe activé détermine celui des constantes de vitesse de réaction.

Pour les molécules du complexe activé comme pour celles qui entrent ou sortent de réaction, la molécule isotopique la plus lourde possède les fréquences de vibration et l'énergie de zéro les plus faibles: toutefois, les différences d'énergie de zéro ΔE_0 des molécules isotopiques qui entrent en réaction sont plus élevées que celles $\Delta E^\ddagger$ des variétés isotopiques du complexe activé.



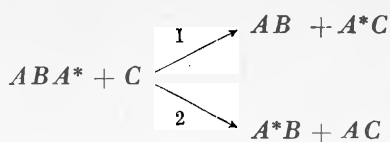
C'est pourquoi la différence $E_{A lo} - E_{A le}$ entre les énergies d'activation des molécules isotopiques est-elle inférieure, ou au plus égale, à la différence des énergies de zéro ΔE_0 . Ce cas limite est celui où les atomes isotopiques se comportent approximativement comme des atomes libres dans le complexe activé; les effets cinétiques limite correspondants ont été calculés à 25°C par BIGEISEN:

H / D	$k_1 / k_2 = 18$
H / T	$k_1 / k_3 = 60$
$^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$	$k_{12} / k_{13} = 1,25$
$^{12}\text{C} / ^{14}\text{C}$	$k_{12} / k_{14} = 1,50$
$^{13}\text{N} / ^{14}\text{N}$	$k_{13} / k_{14} = 1,14$
$^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$	$k_{14} / k_{15} = 1,14$
$^{14}\text{N} / ^{16}\text{N}$	$k_{14} / k_{16} = 1,25$
$^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$	$k_{16} / k_{18} = 1,19$
$^{18}\text{F} / ^{19}\text{F}$	$k_{18} / k_{19} = 1,02$
$^{22}\text{Na} / ^{23}\text{Na}$	$k_{22} / k_{23} = 1,03$
$^{23}\text{Na} / ^{24}\text{Na}$	$k_{23} / k_{24} = 1,03$
$^{24}\text{Mg} / ^{27}\text{Mg}$	$k_{24} / k_{27} = 1,08$
$^{31}\text{P} / ^{32}\text{P}$	$k_{31} / k_{32} = 1,02$
$^{32}\text{S} / ^{35}\text{S}$	$k_{32} / k_{35} = 1,05$
$^{40}\text{Ca} / ^{45}\text{Ca}$	$k_{40} / k_{45} = 1,08$
$^{127}\text{I} / ^{131}\text{I}$	$k_{127} / k_{131} = 1,02$

Ces effets isotopiques cinétiques limite ne sont pas négligeables même pour des nuclides de masses moyennes; lorsque les masses des deux isotopes diffèrent de plusieurs unités, ils peuvent prendre des valeurs appréciables. Les effets isotopiques cinétiques dépendent de la température comme les effets potentiels aux températures élevées; ils tendent vers une valeur qui ne dépend plus que des nombres de symétric.

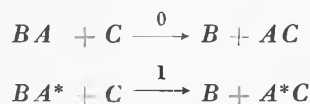
Les effets isotopiques cinétiques primaires qui se manifestent lorsque la réaction porte sur l'atome isotopique lui-même sont les plus importants; les effets isotopiques cinétiques secondaires qui concernent les atomes isotopiques placés en n'importe quelle autre position de la molécule sont plus faibles mais non nuls, à cause des résonances plus ou moins fortes qui ont lieu dans la molécule. Des effets isotopiques cinétiques de solvant importants ont lieu en solution lorsque le solvant intervient dans la formation du complexe activé.

Par ailleurs, les effets isotopiques cinétiques sont intramoléculaires lorsque la réaction conduit par deux voies différentes à la formation de molécules isotopiques, à partir des mêmes molécules marquées.

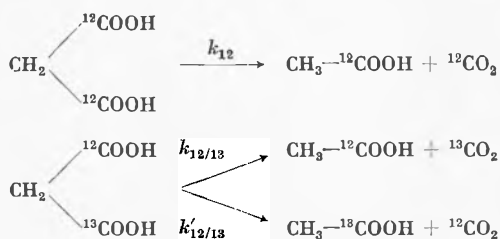


Comme les constantes de vitesse de réaction k_1 et k_2 sont différentes, les proportions des substances formées dépendent de cette différence, alors qu'en l'absence d'effet isotopique, les quantités de AB et A^*B d'une part, et de AC et A^*C d'autre part, sont respectivement égales. Les effets isotopiques intramoléculaires sont les seuls effets cinétiques qui subsistent à l'état final.

Les effets isotopiques cinétiques *intermoléculaires* concernent la différence de comportement cinétique de deux molécules isotopiques :

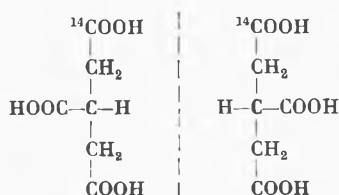


contrairement au cas précédent, aucun effet isotopique n'est décelable à la fin de la réaction. Les deux genres d'effets peuvent se superposer, comme dans le cas de la décarboxylation de l'acide malonique par l'acide sulfureux, à 138°C :



effet intramoléculaire: $k_{12/13}/k'_{12/13} = 1,020$ (théor.) ou $1,028$ (exp.)
 $k_{12/14}/k'_{12/14} = 1,038$ (théor.) ou $1,054$ (exp.)
 effet intermoléculaire: $k_{12}/(k_{12/13} + k'_{12/13})$

Les *effets isotopiques chimiques stériques* ou stéréoisomériques (OGSTON, 1948) résultent de la suppression d'une symétrie dans la molécule à la suite d'une substitution isotopique. Ainsi dans une molécule organique dont un carbone est entouré de quatre substituants, dont deux égaux, il suffit de marquer l'un de ces derniers par un isotope pour que l'atome de carbone devienne asymétrique et qu'apparaisse une stéréoisomérisation. Il existe deux molécules stéréoisomériques gauche et droite après le marquage, qui correspondent à une seule molécule non marquée. Le marquage au ^{14}C de l'un des carboxyles extrêmes de l'acide citrique provoque la stéréoisomérisation :



Les pouvoirs rotatoires qui résultent de cet effet stérique sont faibles; ainsi, le pouvoir rotatoire spécifique de l'éthylbenzène marqué au D en position α est $[\alpha]_D^{25} = 0,30^\circ$.

3. Limitations de principe: les effets des radiations ionisantes et des transformations nucléaires

Sous l'action des *radiations ionisantes* qui y prennent continuellement naissance, les substances marquées peuvent éventuellement être altérées. Les molécules atteintes par les radiations sont tout d'abord excitées ou ionisées, puis transformées avec formation de radicaux libres très labiles; par une suite complexe de réactions chimiques rapides, toute une série de nouvelles substances peuvent apparaître. La *radiolyse* est d'autant plus importante que les molécules atteintes ont une structure plus complexe d'une part, et que la dose de radiations reçues est plus élevée d'autre part. C'est pourquoi l'action des radiations peut limiter l'emploi de la méthode des indicateurs radioactifs, lorsque les substances chimiques étudiées sont de constitution complexe ou que les activités spécifiques utilisées sont élevées.

Pour évaluer l'ordre de grandeur de cet effet, calculons l'énergie dépensée dans la substance chimique étudiée par les radiations qui la traversent après y avoir pris naissance. Si a est l'activité spécifique (en mCi/g ou $\mu\text{Ci/mg}$), $\bar{E}$ l'énergie moyenne perdue par les radiations par désintégration (en MeV) ($\bar{E} = E_\alpha$ et $\bar{E} \simeq \frac{1}{3} E_{\beta \max}$ pour des émetteurs β point trop énergiques), l'énergie totale E_t dissipée par jour et par g de matière est :

$$E_t = 3,20 \cdot 10^{18} a \bar{E} \text{ eV/j} = 5,12 \cdot 10^6 a \bar{E} \text{ erg/j}$$

soit une dose absorbée de :

$$D = 5,12 \cdot 10^4 a \bar{E} \text{ rad/j.}$$

Ainsi, pour un émetteur β comme le carbone-14, $\bar{E} = 0,05 \text{ MeV}$, la dose *mensuelle* atteint seulement 76800 rad pour 1 mCi/g, c'est-à-dire encore bien loin d'une radiolyse appréciable pour des molécules minérales ou organiques de complexité moyenne. En effet, si l'on admet que pour la plupart des réactions radiolytiques - à l'exception des réactions en chaîne - le rendement radiochimique G , ou nombre de molécules transformées par 100 eV d'énergie absorbée, est de l'ordre de l'unité, la première relation mise sous la forme :

$$n \leq \frac{3,20 \cdot 10^{18} a \bar{E} \text{ (eV/j)}}{100} \cdot \frac{G}{N} \simeq 5,1 \cdot 10^{-8} a \cdot \bar{E} \quad (G \approx 1)$$

donne un ordre de grandeur supérieur pour le nombre de moles transformées par g; dans l'exemple précédent du ^{14}C , $n = 7,7 \cdot 10^{-8}$ moles en 1 mois pour 1 mCi/g, c'est-à-dire une quantité souvent négligeable. Par contre, pour des substances organiques de constitution complexe, comme les enzymes par exemple, c'est déjà beaucoup

trop, une désactivation peut intervenir après quelques heures à plusieurs jours déjà suivant leur radiosensibilité.

Pour éviter ou freiner une telle action, il faut raccourcir la durée des essais et éviter une longue période de conservation de la substance radioactive avant l'expérience. Comme les produits à haute activité spécifique sont les plus exposés à l'action des radiations, il convient de les diluer dans les limites compatibles avec le succès de l'expérience; afin de conserver l'avantage de l'activité spécifique élevée, il est possible de recourir à une dilution provisoire dans un matériau non-isotopique, duquel le produit radioactif sera aisément réextrait au moment de l'emploi; lorsqu'une simple dissolution n'est pas possible, la dilution peut se faire dans une poudre inerte, par simple mélange mécanique (SiO_2 amorphe, Kieselgur, sable propre, par exemple).

Outre l'action des radiations ionisantes, des dommages sont provoqués dans les substances radioactives par les transformations chimiques des molécules marquées qui accompagnent obligatoirement le phénomène de désintégration; ces changements sont de deux espèces:

- a) Après la désintégration de l'atome radioactif, la molécule dont il fait partie ne peut subsister comme telle puisque l'identité chimique d'un de ses constituants a changé; le plus souvent, la molécule est décomposée. L'action des produits de décomposition sur le système étudié est généralement négligeable, à cause de leur quantité extrêmement petite.
- b) Au moment de sa désintégration le noyau de l'atome radioactif subit un recul et se comporte comme un projectile lourd; bien que son parcours soit très réduit, le noyau de recul peut produire des excitations ou des ionisations comme les radiations ionisantes, et induire comme elles des effets préjudiciables au système étudié. Calculons l'énergie acquise par le noyau de recul, qu'il peut utiliser pour provoquer un tel effet:

$$E_{\text{recul}} = \frac{E_p \cdot m_p}{m_{\text{noyau}}}.$$

Dans le cas des particules α , pour $E_p = E_\alpha \simeq 5 \text{ MeV}$, et $m_{\text{noyau}}/m_\alpha \simeq 50$, l'énergie de recul est de l'ordre de 0,1 MeV; l'ionisation est considérable, sur un parcours réduit et l'effet n'est pas négligeable. Au contraire, pour les particules β , où $E_p = E_\beta \simeq 0,5 \text{ MeV}$, et $m_{\text{noyau}}/m_\beta \simeq 5 \cdot 10^4$, l'énergie de recul n'atteint qu'environ 10 eV, et l'effet est absolument négligeable.

4. Aspects expérimentaux de la méthode des radioindicateurs

Le choix du nuclide radioactif indicateur est important et détermine souvent le succès de la méthode; plusieurs critères interviennent:

a) La période du radionuclide ne peut être trop courte; au-dessous d'une heure, le travail devient fort difficile;

la limite inférieure dépend surtout de l'ampleur des manipulations chimiques à effectuer. Des corrections pour la décroissance seront apportées aux activités mesurées et les manipulations, exercées à blanc à l'avance, seront particulièrement rapides. Les périodes trop longues ont aussi leurs inconvénients, moins critiques toutefois: la contamination définitive de certains ustensiles de laboratoire oblige leur destruction après usage; le risque de contamination du personnel est aussi accru et le problème de l'élimination des déchets radioactifs peut se poser. Lorsque les indicateurs radioactifs sont utilisés pour le contrôle de fabrications industrielles, les périodes courtes ou moyennes sont seules admissibles, car la radioactivité des produits finis doit être négligeable.

b) La nature et l'énergie du rayonnement du radionuclide indicateur définissent le type de détecteur et l'électronique à lui associer; certaines difficultés de mesure apparaissent avec la diminution de l'énergie des rayonnements et, à énergies égales, avec l'augmentation de la masse des particules, à cause des phénomènes d'absorption et d'auto-absorption des rayonnements mous; le coût et la complexité des installations de mesure augmentent alors en conséquence. Pour les photons γ d'énergies inférieures à 100 keV, les rayons β d'énergies maximales inférieures à 250 keV et les rayons α , des installations de mesure spéciales sont nécessaires, d'autant plus complexes et coûteuses que les activités à mesurer sont plus basses ou que la précision désirée doit être plus élevée.

c) L'activité spécifique maximum disponible du radionuclide indicateur joue un rôle important dans la plupart des cas. Il faut compter avec une activité spécifique assez grande au départ, pour tenir compte des dilutions isotopiques qui interviennent au cours des manipulations et résultent inévitablement des dégradations chimiques des molécules marquées, ou sont volontairement causées par l'emploi des méthodes d'entraînement par des substances inactives lors des séparations ou des extractions chimiques. Par ailleurs, l'emploi d'activités spécifiques trop élevées augmente considérablement le risque de contamination du matériel et même du personnel; les pertes par adsorption aux parois des ustensiles des substances radioactives à haute activité spécifique ne sont pas négligeables et les récipients utilisés pour les manipuler doivent être exceptionnellement propres, ou même spécialement traités en vue de ce travail.

La pureté des substances radioactives s'exprime à l'aide de trois notions distinctes:

- 1) pureté radioisotopique
- 2) pureté radiochimique
- 3) pureté chimique

qui jouent le plus souvent toutes les trois un rôle important; à cause de la décroissance radioactive d'une part, et de l'action chimique des radiations ionisantes d'autre part, chacune des trois puretés varie au cours du temps, d'une manière indépendante. A ce titre, la date de préparation d'une substance radioactive présente une cer-

taine importance, indépendamment du calcul de la décroissance.

La *pureté radioisotopique* s'exprime par le rapport de l'activité du radionuclide indicateur à l'activité totale de la substance marquée; sa connaissance précise suppose celle de tous les radionuclides contaminant la substance examinée et de leurs activités respectives. Lorsque la pureté radioisotopique est médiocre, des difficultés de mesure peuvent apparaître et l'emploi de spectromètres est généralement indispensable. Lorsqu'un radionuclide donne naissance par filiation à un radionuclide de période plus courte, il n'est pas tenu compte de la présence de ce nuclide-fille – toujours supposé en équilibre radioactif – pour le calcul de la pureté radioisotopique. Le terme de pureté radionuclidique remplace quelquefois celui de pureté radioisotopique.

La *pureté radiochimique* s'exprime par le rapport de l'activité du radionuclide indicateur combinée sous la forme chimique désirée, à l'activité totale de ce radionuclide; par forme chimique désirée, il faut entendre la substance définie par sa constitution atomique et stérique précise, et tenir compte des isomères de position, ou optiques notamment.

La *pureté chimique* est définie comme pour les substances non radioactives.

Pour terminer, il est utile de rappeler quelques principes élémentaires de protection contre les radiations. La manipulation des substances radioactives entraîne deux risques distincts pour les opérateurs:

- a) l'irradiation interne de l'organisme, due à sa *contamination radioactive* par les substances manipulées,
- b) l'irradiation externe de l'organisme, directement par les radiations émises pendant les manipulations.

L'irradiation interne est la plus dangereuse, car la géométrie d'irradiation est 4π et elle se poursuit sans interruption, ne dépendant que de la période du radionuclide absorbé et du métabolisme des molécules marquées inhalées ou ingérées; les radioéléments émetteurs α et β sont les plus à craindre. En principe, une telle irradiation ne peut être qu'accidentelle; il est facile de prévenir toute entrée directe et massive de substance radioactive dans l'organisme. En fait, une légère contamination est inévitable; en effet, elle se produit en deux temps, d'abord au niveau des ustensiles manipulés, ensuite à celui des personnes. Par des installations de sécurité adéquates (travail sous hottes étanches en dépression continue, ventilation des locaux, agencements faciles à décontaminer) et une discipline stricte de travail, il est cependant aisé de réduire les concentrations au-dessous des maxima admissibles dans l'organisme.

L'irradiation externe est moins dangereuse, car limitée à la fois dans l'espace et dans le temps; à cause de leur pouvoir élevé de pénétration, les radioéléments émetteurs γ sont les plus à craindre. Trois moyens permettent de réduire l'irradiation externe au-dessous de la dose maximum admissible: l'interposition d'écrans entre sources radioactives et organisme, augmentation de la distance entre l'opérateur et les substances radioactives, diminution de la durée des manipulations.

Par ces différents moyens, il est aisé de réduire l'irradiation de telle sorte que l'emploi des substances radioactives ne fasse pas courir au personnel un risque plus élevé que les manipulations courantes du laboratoire de chimie. Actuellement, le danger des radiations ionisantes ne constitue plus une raison qui puisse inciter à renoncer à l'utilisation des substances radioactives.

Die Methode der Isotopenverdünnung

Von E. BRODA

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien

Summary

The isotope dilution principle, invented by HEVESY in 1932 and applied since 1939 to mixtures of similar often organic substances, makes the determination of substances possible that cannot be isolated in quantitative yield. It is based on the near-equality of the chemical properties of isotopes. Stable or radioactive isotopes, more often the latter, are applied. Inactive substances are separated after addition of active isotopes, and the yield in separation found by radiation measurement. Radioactive substances (natural radionuclides or pre-tagged substances), on the other hand, may be assayed after addition of inactive isotopic carrier and (incomplete) separation. The latter variant ("inverse isotope dilution method") is more suitable for trace

analysis. However, except for natural radionuclides, it can in most cases be applied only to systems that are from the beginning "under the control of the analyst," i.e., to systems where the substance to be determined may be labelled in known specific activity. Nevertheless, the substance in question can in some cases be labelled at a later stage by a (usually stoichiometric) reaction with a radioactive reagent (combination of isotope dilution and radioreagent method). By analogy, the term "isotope dilution" is also used for numerous methods in technology, biology and medicine, where unknown volumes or amounts of substances in inaccessible volumes are estimated by addition of isotopes in known quantities and subsequent determination of the dilution, which results from their distribution over the system.

Vorbemerkungen

Unter den chemischen Methoden, bei denen Isotope verwendet werden, gibt es solche, die – oft in schnellerer, empfindlicherer oder bequemerer Weise – Ergebnisse liefern, die man im Prinzip auch nach anderen Methoden erhalten könnte. Es gibt aber auch Isotopenmethoden, die Resultate geben, die nach anderen Methoden überhaupt nicht zu erhalten sind. Solche Isotopenmethoden sind natürlich besonders wertvoll. Zu ihnen gehört die Methode der Isotopenverdünnung, die durch den 1966 verstorbenen Großmeister der Radiochemie, den Ungarn HEVESY, im Jahre 1932 in die Chemie eingeführt wurde¹.

Die Methode der Isotopenverdünnung gestattet bei unvollständig ablaufenden chemischen Trennungen die Bestimmung der Ausbeute auch dann, wenn die ursprünglich vorhandene Menge an Substanz unbekannt ist. Es wird sich zeigen, daß dieser Umstand wichtige Möglichkeiten für die analytische Chemie bietet. Eine Übersicht von RUŽIČKA über die Anwendungen der Isotopenverdünnungsmethode allein auf die anorganische und Spurenanalyse aus dem Jahre 1962 gibt bereits 143 Literaturhinweise^{2,3}.

Für die Zwecke der Isotopenverdünnung wird die Annahme gemacht, daß Isotope sich chemisch gleich verhalten. Diese Annahme ist bei schweren und mittelschweren Elementen in sehr guter Annäherung erfüllt. Bei leichten Elementen können sich geringfügige Abweichungen ergeben, doch ist anscheinend bei der Methode der Isotopenverdünnung die Präzision bisher fast nie so weit getrieben worden, daß sich merkliche Fehler ergeben hätten. Nur das Element Wasserstoff, wo das Verhältnis der Massenzahlen der Isotope (Protium, Deuterium, Tritium) besonders groß ist, bildet eine Ausnahme, und zwar kann offenbar am ehesten dann ein merklicher «Isotopeneffekt» auftreten, wenn die Isotopen Atome in verhältnismäßig kleine Moleküle oder kleine reaktive Gruppen eingebaut sind⁴.

Die für die Isotopenverdünnungsmethode verwendeten Isotope sind meist radioaktiv. Die radioaktiven Isotope werden stets durch ihre Strahlung nachgewiesen. Es handelt sich also um radiochemische Methoden im Sinne der Definition PANETHS: Die Radiochemie ist die Chemie der Stoffe, die durch ihre (ionisierende) Strahlung nachgewiesen werden.

Stabile Isotope sind teurer als radioaktive Isotope, und ihre Messung ist auch kostspieliger und umständlicher. Jedoch stehen bei einigen Elementen – besonders Sauerstoff und Stickstoff – radioaktive Isotope geeigneter Halbwertszeit nicht zur Verfügung, so daß stabile

Isotope eingesetzt werden müssen. Bei Elementen, die auch geeignete radioaktive Isotope aufweisen, werden stabile Isotope nur in Sonderfällen verwendet. Ein solcher Fall soll am Ende des dritten Abschnittes erwähnt werden. Der Einfachheit halber sollen die Aussagen der vorliegenden Übersicht vorwiegend in bezug auf radioaktive Isotope formuliert werden. Sie gelten aber *mutatis mutandis* auch für stabile Isotope.

Der Verfasser hat in Zusammenarbeit mit SCHÖNFELD^{5,6,7,8} im Laufe vieler Jahre eine Klassifikation der «nuklearen» Methoden der chemischen Analyse entwickelt. Unter nuklearen Methoden werden dabei solche verstanden, die mindestens einmal eine Messung ionisierender Strahlung erfordern (bei Methoden mit stabilen Isotopen, die hier wieder außer acht gelassen werden: mindestens einmal die Messung einer Isotopenzusammensetzung). Im vorliegenden Vortrag soll der Platz der Isotopenverdünnungsmethode im Rahmen der Gesamtheit der nuklearen Methoden diskutiert werden, bevor ihre Möglichkeiten im einzelnen aufgezeigt werden. Es wird sich zeigen, daß die Isotopenverdünnungsmethode eine Sonderstellung einnimmt.

Nukleare Methoden der Analyse

Es ist zweckmäßig, die nuklearen Methoden der Analyse mit Ausnahme der Isotopenverdünnungsmethode zu sieben Gruppen zusammenzufassen, deren Kennzeichen an anderer Stelle diskutiert wurden⁸:

1. Analyse natürlich radioaktiver Stoffe
2. Indikatoranalyse
3. Radioreagensanalyse
4. Aktivierungsanalyse
5. Absorptionsanalyse
6. Streuungsanalyse
7. Emissionsanalyse

Wir beschränken uns hier auf die Gruppen 1 bis 4, da nur diese Gruppen üblicherweise mit dem Isotopenverdünnungsprinzip kombiniert werden. Gruppe 1 (z. B. Bestimmung von natürlichem Kalium durch seine Aktivität) bedarf keiner Erklärung. Gemäß Gruppe 2 wird ein Stoff vor seiner Einführung in ein zu untersuchendes System durch Zusatz eines Isotops in bekanntem Ausmaß markiert («indiziert»), so daß seine Menge stets und überall innerhalb des betreffenden Systems durch Strahlenmessung ermittelt werden kann. Voraussetzun-

¹ G. HEVESY und R. HOBIE, *Z. anal. Chem.* 88 (1932) 1.

² J. RUŽIČKA, *Chemické Listy* 56 (1962) 783.

³ Siehe auch I. P. ALIMARIN und G. N. BILINOVITCH, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 7 (1960) 169.

⁴ Siehe z. B. J. H. LERACH, J. E. SEALEY und P. D. KLEIN, in *Radiochemical Methods of Analyses*, IAEA-Symposium in Salzburg, Band 2, Wien 1965.

⁵ E. BRODA und T. SCHÖNFELD, *Radiochemische Methoden der Mikrochemie*, in F. HECHT und M. K. ZACHERL (Herausgeber), *Handbuch der mikroanalytischen Methoden*, Band 2, Wien 1955.

⁶ E. BRODA und T. SCHÖNFELD, *Technische Anwendungen der Radioaktivität*, 3. Auflage, Leipzig 1962; erweiterte englische Ausgabe, Oxford 1966.

⁷ E. BRODA und T. SCHÖNFELD, *Nuclear Methods in Analytical Chemistry, Proceedings of the Analytical Chemistry Conference*, Budapest 1966.

⁸ E. BRODA, *Radiochemische Methoden der Analyse*, 3. Landeskonferenz der rumänischen Chemiker, Timisoara 1966.

gen sind, a) daß der Stoff sich anfangs «unter Kontrolle» des Analytikers befindet, d.h. in bekanntem Ausmaß indiziert werden kann, und b) daß innerhalb des Systems keine Vermischung des indizierten Stoffes mit weiterem inaktivem Stoff der gleichen chemischen Art eintritt, die spezifische Aktivität also konstant bleibt. Nach Gruppe 3 wird nicht der zu bestimmende Stoff selbst indiziert, sondern er wird im Zuge der Analyse mit einem markierten Stoff bekannter spezifischer Aktivität zu – in der Regel stöchiometrischer – Reaktion gebracht. Dann wird das Reaktionsprodukt oder alternativ ein Überschuß von Reagens durch die Strahlung gemessen. Dieser Fall ist besonders dann wichtig, wenn der zu bestimmende Stoff selbst sich von vornherein nicht unter der Kontrolle des Analytikers befindet. Beispiele bilden die von LANGER⁹ eingeführten «radiometrischen Titrationen». Die Gruppe 4 schließlich ist dadurch gekennzeichnet, daß im Gegensatz zu den Gruppen 1 bis 3 überhaupt keine vorgebildeten (natürlichen oder künstlichen) Radionuklide angewendet werden, die Radioaktivität vielmehr erst in der Analysenprobe durch Kernreaktion induziert wird. Die Aktivierungsanalyse ist nur auf die Bestimmung von Elementen – nicht von Verbindungen – anwendbar.

Zur Umrechnung von Meßwerten bei ionisierenden Strahlen, meist von Zählraten, auf die Größe, die den Analytiker letzten Endes interessiert (Menge an Stoff X), wäre bei allen radiochemischen Analysenmethoden von vornherein die Kenntnis verschiedener physikalischer und apparativer Daten nötig. Dazu gehören z.B. Absorbierbarkeiten von Strahlen und Meßausbeuten von Meßgeräten, bei manchen Methoden auch Wirkungsquerschnitte und Strahlenspektren. In der Praxis erleichtert man sich die Aufgabe bekanntlich in entscheidendem Maß durch Anwendung von Relativ- statt Absolutmethoden. Man begnügt sich also mit dem Vergleich des Meßwerts, den die Analysenprobe ergibt, mit jenem Meßwert, den eine Probe bekannten Gehalts an Stoff X (eine Eichprobe) in der gleichen Anordnung ergibt. Die Meßwerte sind jedenfalls in einem weiten Bereich der Menge an Stoff X proportional, so sehr sie auch von anderen Umständen abhängen.

Wenn demnach der Meßwert ein für allemal festgestellt worden ist, den eine Eichprobe ergibt, so liefert eine Strahlenmessung an der Analysenprobe unmittelbar die Menge an Stoff X, ohne daß weitere Messungen nach nicht-nuklearen Methoden notwendig wären. Jedoch ist ein äußerst wichtiger Umstand bisher noch nicht berücksichtigt worden. Der Gehalt an Stoff X in der Meßprobe für die Kernstrahlenmessung ist natürlich nur dann mit dem Gehalt in dem ursprünglichen Material identisch, wenn die Ausbeute bei der Herstellung dieser Meßprobe quantitativ ist. Dies ist aber oft nur unter großem Aufwand oder auch gar nicht zu erreichen, und überdies ist nicht ohne weiteres bekannt, ob und in welchem Ausmaß dieses Ziel erreicht wurde.

Hier ist nun das Prinzip der Isotopenverdünnung anzuwenden, welches – wie anfangs erwähnt – die Bestimmung der Ausbeute bei Abtrennungen im Rahmen der Gruppen 1 bis 4 ermöglicht. Diese «Hilfsfunktion» der Isotopenverdünnungsmethode verleiht ihr unter den nuklearen Methoden ihre Sonderstellung. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch eine weitere Messung – in der Regel nach einer nicht-nuklearen Methode (z.B. gravimetrisch, titrimetrisch oder spektrophotometrisch), gelegentlich auch nuklear (aktivierungsanalytisch¹⁰). Überdies kann das Isotopenverdünnungsprinzip auf die Bestimmung von Stoffen angewendet werden, die von vornherein inaktiv sind und auch während der Analyse inaktiv bleiben («direkte» Isotopenverdünnung). Dann muß die Bestimmung der Ausbeute nach einer nuklearen Methode erfolgen; auch hier sind also zwei Messungen nach verschiedenen Methoden nötig. Diese Form ist historisch die erste gewesen und soll auch als erste besprochen werden.

Die direkte Isotopenverdünnung

Das Prinzip der «einfachen» oder «direkten» Ausführungsform der Isotopenverdünnungsmethode ist das folgende: Dem System wird eine bekannte Menge der zu bestimmenden Komponente (Stoff X) in markierter Form zugefügt. Nach völliger Durchmischung wird die Substanz in reiner Form abgeschieden; daß die Reinheit auf Kosten der Ausbeute geht, wird in Kauf genommen. Sodann wird die Menge an Isotop im abgeschiedenen Stoff durch Strahlenmessung ermittelt. Das Verhältnis dieser Menge zu der ursprünglich zugefügten Menge an Isotop ist die Ausbeute; nach der Grundannahme des gleichen Verhaltens der Isotope muß diese Ausbeute für die aktiven und für die inaktiven Atome, Moleküle bzw. Ionen gleich sein. Aus der Menge an abgeschiedenem Stoff, die nach einem beliebigen Verfahren bestimmt wird, und aus der Ausbeute erhält man schließlich die ursprüngliche im System vorhandene Menge an inaktivem Stoff.

Die schon erwähnte Pionierarbeit von HEVESY¹ bezog sich auf die anodische Abscheidung kleiner Mengen Blei aus salpetersaurer Lösung, wobei die Ausbeute nur einige Prozent betrug. Der Zusatz bestand aus dem radioaktiven Bleiisotop Radium D (²¹⁰Pb). So konnten Bestimmungen an 30 g Mineral auf Bleigehalte der Größenordnung 10⁻⁶ Gewichtsteile (p.p.m.) ausgedehnt werden.

Vielfach hat man die direkte Methode auf Gemische ähnlicher Stoffe angewendet, wo die Abscheidung eines reinen Stoffes nicht leicht quantitativ gelingt. Ein Beispiel wäre die Analyse eines Gemisches Seltener Erden. Wenn in einem solchen Gemisch mehrere Komponenten unter Verwendung des Isotopenverdünnungsprinzips bestimmt werden sollen, so ist Zusatz von markierten

⁹ A. LANGER, *J. Physic. Chem.* 45 (1945) 639.

¹⁰ J. PAULY, E. SABBIONI und F. GIRARDI, in *Radiochemical Methods of Analysis*, IAEA-Symposium in Salzburg, Band 2, Wien 1965.

Formen aller dieser Komponenten und Abscheidung jeder einzelnen Komponente in reiner Form nötig. Falls die erforderlichen Abtrennungen in ihrer Gesamtheit hierdurch vereinfacht werden, so kann der Zusatz der markierten Stoffe auch gleichzeitig erfolgen.

Das Verfahren wird auch auf Moleküle angewendet. In diesem Fall müssen die Moleküle des Zusatzes in solcher Weise durch Einbau isotoper Atome markiert sein, daß diese nicht gegen Atome anderer Moleküle austauschen. Beispiele sind die Pionierarbeiten zur Bestimmung von einzelnen Aminosäuren bzw. Fettsäuren in Gemischen durch USSING¹¹ und durch RITTENBERG und FOSTER¹². Eine Diskussion der Abhängigkeit der Genauigkeit solcher Verfahren von der Reinheit der zugesetzten und der abgeschiedenen Verbindungen und von der Genauigkeit der Bestimmung der Isotopengehalte ist durch GRAFF, RITTENBERG und FOSTER¹³ gegeben worden¹⁴.

Weitere typische Anwendungen dienten der Bestimmung von Naphthalin in Teer¹⁵, von Basen in Phosphatiden¹⁶ sowie der Analyse von Herbiziden¹⁷, von Gemischen von Penicillinen¹⁸ und von Nukleotiden¹⁹. Besondere Probleme ergeben sich bei manchen Stoffen, etwa Aminosäuren, durch Stereoisomerie, doch ist es möglich gewesen, sogar optische Isomere nebeneinander zu bestimmen^{12, 13}.

Die Grundformeln für die Berechnungen sind von GEST, KAMEN und REINER^{3, 5, 20} ausgearbeitet worden. Für den Fall der direkten Isotopenverdünnung und bei radioaktiver Markierung nehmen diese Formeln unter der üblicherweise erfüllten Voraussetzung, daß die zu analysierenden Stoffe selbst nicht radioaktiv sind, die einfache Form an:

$$S_2 = ([A_1/A_f] - 1) S_1. \quad (1)$$

Dabei bezeichnen S_1 die Menge an Zusatz, S_2 die gesuchte Substanzmenge, und A_1 und A_f die spezifischen Aktivitäten des Zusatzes bzw. des abgeschiedenen Reinstoffes. Man erkennt, daß zur Auswertung A_f ermittelt werden muß, also eine spezifische Aktivität. Dazu müssen zwei Größen gemessen werden, nämlich eine Aktivität und eine Substanzmenge.

(Bei analoger Markierung mit stabilen Isotopen ist die Voraussetzung für die Anwendung von Formeln in einfacher Form, daß die Zusammensetzung des zu ana-

lysierenden Stoffes an Isotopen normal ist; siehe die Literatur^{5, 20}.)

Wenn der Zusatz des radioaktiven Stoffes in unwägbare Menge («trägerfrei» oder «trägerarm») erfolgen kann, so gilt die vereinfachte Beziehung

$$S_2 = (A_1/A_f) S_1. \quad (2)$$

Mit trägerfreiem Zusatz kann man arbeiten, wenn die vorliegenden Mengen zwar ohne Zusatz abgeschieden werden können, diese Abscheidung aber nicht quantitativ ist und daher eine Bestimmung der Ausbeute benötigt wird.

Wenn weiter G_1 und G_f die zugesetzte bzw. abgeschiedene Menge an Radionuklid bedeuten (mit $G_i = A_i S_i$), so gilt schließlich

$$S_2 = (G_1/G_f) S_f. \quad (3)$$

Dies erkennt man übrigens auch unmittelbar. Wieder sind zwei Größen zu messen, nämlich G_f und S_f .

Wenn jedoch die zur Abscheidung erforderliche Trägermenge viel größer als die zu bestimmende Menge ist, also häufig bei Spurenanalysen, treten bei der direkten Isotopenverdünnungsmethode besondere Probleme auf. In diesem Falle wird in Gl.(1) $S_1 \gg S_2$; daher wird A_1/A_f nahezu gleich eins. Infolgedessen geben schon kleine Fehler bei der Bestimmung von A_1 und A_f große Schwankungen im Ausdruck $(A_1/A_f) - 1$.

Trägerfreie Abscheidungsmethoden

Aus diesem Grunde hat man Methoden zur trägerfreien Abscheidung von Elementen nach Zusatz von Isotop, also im Rahmen der direkten Isotopenverdünnungsmethode, entwickelt. Insbesondere kann – wenn radioaktive Isotope verwendet werden – die Erfassungsgrenze für Elemente (vorläufig: metallische Elemente) durch Anwendung sogenannter «substöchiometrischer» Verfahren verbessert werden.

Wenn nämlich ein Radionuklid sehr hoher und genau bekannter spezifischer Aktivität zur Verfügung steht, so ergibt seine Vermischung mit dem Element in der Analysenprobe jedenfalls eine starke Veränderung der spezifischen Aktivität; diese Veränderung kann mit befriedigender Genauigkeit unter der Voraussetzung gemessen werden, daß bekannte, sehr kleine Substanzmengen reproduzierbar abgeschieden werden können. Im Rahmen der substöchiometrischen Methode wird dies dadurch erreicht, daß der Lösung kleinere Mengen eines geeigneten spezifischen Komplexbildners zugefügt werden, als der stöchiometrischen Reaktion mit dem zu bestimmenden Element entspricht, so daß der Komplexbildner quantitativ reagiert. Der Komplex wird sodann quantitativ abgetrennt. Diese Abtrennung kann durch Lösungsmittelextraktion, durch Ionenaustausch mit nachfolgender Elution oder auch nach anderen Methoden erfolgen. Die Aktivitäten der derart erhaltenen Lösungen einerseits aus der Radionuklidlösung für sich allein und andererseits aus der mit der Analysenprobe vermischten

¹¹ H.H. USSING, *Nature* 144 (1939) 977.

¹² D. RITTENBERG und G.L. FOSTER, *J. Biol. Chem.* 133 (1940) 737.

¹³ S. GRAFF, D. RITTENBERG und G.L. FOSTER, *J. Biol. Chem.* 133 (1940) 745.

¹⁴ Siehe auch J. KLAS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 31 (1966) 3119.

¹⁵ W.D. MACDONALD und H.S. TURNER, *Chem. & Ind.* 1952, 1001.

¹⁶ E. CHARGAFF, M. ZIFF und D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.* 144 (1942) 343.

¹⁷ R. SÖRENSEN, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 630.

¹⁸ J.T. CRAIG, J.B. TINDELL und M. SENKUS, *Anal. Chem.* 23 (1951) 332.

¹⁹ R. ABRAMS, *Arch. Biochem.* 30 (1951) 44.

²⁰ H. GEST, M.D. KAMEN und J.R. REINER, *Arch. Biochem.* 12 (1947) 273.

Radionuklidlösung werden verglichen; das Verhältnis dieser Aktivitäten ergibt das Ausmaß der Isotopenverdünnung und daher die Menge an Element in der Analysenprobe.

Diese von RUŽIČKA und STARÝ systematisch entwickelte Methode, die ein eingehendes Studium der Bildung und Abtrennung von Komplexen erfordert, ist in einer Übersicht dieser Autoren mit allen Einzelheiten und den Literaturhinweisen beschrieben worden²¹. Zu den Elementen, auf die diese Methode bisher angewendet werden kann, gehören Ag, As, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Sb und Zn. Verfahren zur Analyse mehrerer Komponenten in Gemischen wurden ebenfalls gefunden, und zwar erfolgt die Trennung gewöhnlich durch zweckmäßige Einstellung der Acidität und durch Maskierung²¹. Die Möglichkeit, die substöchiometrische Isotopenverdünnungsmethode kontinuierlich zu gestalten, wird von RUŽIČKA diskutiert²².

Als Beispiel diene die Spurenanalyse von Zink in Wasser²¹. Eine bekannte Menge ⁶⁵Zn-Lösung bekannter spezifischer Aktivität wird der Probe zugefügt, Diäthanolthiocarbamat wird zur Maskierung zugegeben, die Lösung wird mit Ammoniumpuffer auf pH etwa 8 gebracht, das Zink mit substöchiometrischer Menge Dithizon in CCl₄ 5 min extrahiert und die Aktivität der organischen Schicht bestimmt. In gleicher Weise wird eine Probe der Radiozinklösung für sich allein behandelt. Der Vergleich der beiden Aktivitäten ermöglicht den Schluß auf das Ausmaß der Isotopenverdünnung, die das Radiozink erlitten hat, und daher auf die ursprüngliche Zinkmenge im Wasser. Man erkennt, daß bei der Isotopenverdünnungsmethode nach dem substöchiometrischen Prinzip im Gegensatz zu anderen Ausführungsformen der Isotopenverdünnungsmethode eine einzige Messung genügt, und zwar eine Aktivitätsmessung. Die Messung an der unverdünnten Radiozinklösung wird ja ein für allemal durchgeführt. Der Grund dafür, daß eine Messung hinreichend ist, ist natürlich, daß die abgeschiedene Menge des Stoffes (Ions) vorgegeben und bekannt ist.

In dieser Form ist die direkte Isotopenverdünnungsmethode häufig empfindlicher als die Aktivierungsanalyse. Weitere Vorteile bestehen darin, daß nur geringe Aktivitäten gebraucht werden und die Bestrahlung – meist im Reaktor – entfällt. Andererseits ist die Zahl der brauchbaren Reagentien beschränkt, weil im Bereich extrem kleiner Konzentrationen gearbeitet werden muß. Auch besteht im Gegensatz zur Aktivierungsanalyse die Gefahr der Einschleppung des zu bestimmenden Stoffes als Verunreinigung bei den chemischen Operationen. Dies macht sich insbesondere dann bemerkbar, wenn die Analysenprobe nicht leicht in Lösung zu bringen ist.

Eine ganz andere Möglichkeit zur Anwendung der direkten Isotopenverdünnung auf Spurenanalysen von

Elementen erfordert Massenspektrometrie²³; wegen deren großen Empfindlichkeit wird ein Zusatz von Träger für Abtrennung und Messung nicht benötigt. Man führt der Probe eine bekannte, sehr kleine Menge an stabilem Isotop des zu bestimmenden Elementes zu, mischt vollkommen durch und bringt das Element – ohne daß eine Abtrennung einer reinen Verbindung erfolgen müßte – in eine Form, in der sie sich massenspektrometrisch untersuchen läßt. Aus dem beobachteten Verhältnis der Häufigkeiten der natürlichen Isotope des Elements und des zugesetzten Isotops erhält man unter Berücksichtigung der Größe des Zusatzes unmittelbar die Gesamtmenge an dem Element in der Probe. Weder spezifische Reaktionen noch quantitative Abscheidungen sind erforderlich.

Ein Beispiel einer erfolgreichen Anwendung ist die Bestimmung von Calcium in Kalium²⁴. Das Verfahren ist auch für die Analyse von Wasserstoff in Metallen^{25, 26, 27} und – unter Verwendung von ¹³C, ¹⁵N bzw. ¹⁸O – für die Elementaranalyse organischer Verbindungen²⁸ herangezogen worden. Doch stehen nicht bei allen Elementen geeignete stabile Isotope zur Verfügung²³. Ferner besteht auch hier die Gefahr von Einschleppung.

Das massenspektrometrische Verfahren ebenso wie das substöchiometrische Verfahren zur Analyse durch direkte Isotopenverdünnung steht bei vielen Elementen in Konkurrenz mit der einfacheren Aktivierungsanalyse; ebenso wie diese sind das massenspektrometrische und das substöchiometrische Verfahren der Isotopenverdünnungsanalyse zur Bestimmung von Verbindungen nicht brauchbar.

Die umgekehrte Isotopenverdünnung

Eine weitere Möglichkeit zur Spurenanalyse bietet die »umgekehrte« Isotopenverdünnungsmethode. Der zu bestimmende Stoff muß in bekannter spezifischer Aktivität vorliegen oder markiert werden können, bevor er in das zu untersuchende System eingeführt wird.

Ein für die Anwendung der umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode geeignetes System enthält also eine unbekannte Menge eines Stoffes X (atomar oder als Molekül) in bekannter spezifischer Aktivität. Es kann sich um ein natürliches Radioelement handeln, oder auch z. B. um ein radioaktives Produkt der Atomtechnik (z. B. Spaltprodukt) oder schließlich um einen künstlich radioaktiv markierten Stoff. Hier ist freilich in der Regel Voraussetzung, daß die Probe einem System

²¹ J. RUŽIČKA und J. STARÝ, *Atomic Energy Review* 2 (1964) 3.

²² J. RUŽIČKA und M. WILLIAMS, *Talanta* 12 (1965) 967.

²³ M. G. INGRAM, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 809.

²⁴ M. G. INGRAM, H. BROWN, C. PATTERSON und D. C. HESS, *Physic. Rev.* 80 (1950) 916.

²⁵ A. N. SAIDEL und A. A. PETROV, *J. Techn. Fis. (russ.)* 25 (1955) 2571.

²⁶ B. D. HOLT, *Anal. Chem.* 31 (1959) 51.

²⁷ Siehe auch (Tritium) C. EVANS und J. HERRINGTON, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry* (Conference Proceedings, Copenhagen 1960), Wien 1962.

²⁸ A. V. GROSSE, S. G. HINDIN und A. D. KIRSHENBAUM, *Anal. Chem.* 21 (1949) 386.

entstammt, das sich von vornherein unter der Kontrolle des Chemikers befindet.

Zur Analyse wird eine bekannte Menge an unmarkiertem Stoff (Träger) zugefügt. Nach homogener Durchmischung wird die Substanz in Form einer reinen Verbindung isoliert und ihre Menge und Aktivität bestimmt. Bezeichnet man wieder mit S_2 die Menge der zu bestimmenden (hier aktiven) Substanz, mit S_1 die Menge des (hier inaktiven) Zusatzes und mit A_2 und A_f die spezifischen Aktivitäten der Substanz im ursprünglichen System bzw. im abgeschiedenen Stoff, so gilt der Ausdruck

$$S_2 = S_1 / ([A_2/A_f] - 1). \quad (4)$$

Dieser Ausdruck kann durch Vertauschung der auf die Stoffe 1 und 2 bezogenen Größen in Gl. (1) erhalten werden.

(Die Ausbeutebestimmung bei der Abscheidung kann übrigens auch radiometrisch erfolgen, wenn statt des unmarkierten Trägers ein markierter Träger verwendet wird, dessen Strahlung bei der Messung von der Strahlung des zu bestimmenden Nuklids unterschieden werden kann.)

Im Gegensatz zur einfachen Form ist die umgekehrte Form der Methode in allen Fällen zur Spurenanalyse geeignet. In Gl. (4) wird für eine Mikroanalyse $S_1 \gg S_2$, d.h. der Ausdruck $(A_2/A_f) - 1$ wird groß und fast identisch mit A_2/A_f . Man schließt, daß der Fehler der Bestimmung den der Strahlenmessung nicht übertrifft.

Ein Beispiel wäre etwa die Bestimmung der Verteilung eines Spurenelements über ein großes System, z. B. über einen tierischen Organismus. Es sei angenommen, daß das Spurenelement, etwa Brom, von vornherein im System nicht in merklicher Menge vorliegt. Markiertes Spurenelement wird – als Bromid – dem System zugeführt. Die Bestimmung in den Teilen des Systems (Organen oder Geweben) kann nicht durch direkte Strahlenmessung durchgeführt werden, weil die Selbstabsorption der Strahlung zu groß wäre. Man muß daher das Element zunächst durch chemische Verfahren konzentrieren. Zur Bestimmung der Verluste bei der Konzentrierung bedient man sich nun der Isotopenverdünnung. Man setzt der Probe inaktiven Träger (Bromid) in bekannter Menge zu, sorgt für völlige Durchmischung, trennt dann einen Teil des Broms in chemisch reiner Form ab und bestimmt die Ausbeute nach beliebiger, z. B. gravimetrischer Methode.

Die umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode ist besonders bei der Untersuchung des Stoffwechsels organischer Wirkstoffe nützlich. Ein Beispiel ist eine Arbeit von SPINKS über die Verteilung und den Abbau von Dicumarol²⁹. Den Versuchstieren wurde die markierte Verbindung in bekannter spezifischer Aktivität injiziert,

nach einer bestimmten Zeit wurden die Tiere getötet, den Organen wurde inaktives Dicumarol als Träger zugefügt, und es wurde aus dem Gemisch durch wiederholtes Umkristallisieren reines Dicumarol abgeschieden. Aus der spezifischen Aktivität dieses Stoffes wurde die im Organ vorliegende Menge aktiven Dicumarols berechnet. In analoger Weise konnte man auch die markierten Abbauprodukte bestimmen.

Ähnlich wurde die Haltbarkeit von Vitamin B₁₂ untersucht³⁰. Da das Vitamin in den fraglichen Präparaten nur in kleinsten Mengen vorlag, wurde es für die Versuche in markierter Form (⁶⁰Co) angewendet. Nach längerer Lagerung wurde inaktiver Träger zugefügt und nach Durchmischung reines Vitamin abgetrennt. Der unzersetzte Anteil wurde aus der spezifischen Aktivität berechnet.

Fruchtbar ist auch die Anwendung der umgekehrten Isotopenverdünnung auf Probleme der Strahlenchemie. So ergibt die ionisierende Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff eine Vielfalt von Produkten, deren quantitative Auftrennung und Analyse natürlich schwierig ist. Man kann nun mit Vorteil den Kohlenwasserstoff in markierter Form einsetzen, nach der Bestrahlung die vermuteten Produkte in inaktiver Form als Träger zumischen und dann erst die Auftrennung vornehmen³¹. (Man kann übrigens auch in einem parallelen Versuch – zur Ergänzung – unmarkierten Kohlenwasserstoff in Anwesenheit von Radiojod bestrahlen, wobei sich aus primär gebildeten Radikalen jodierte Kohlenwasserstoffe bilden. Diese werden dann mit inaktiven Trägern abgetrennt³². Es handelt sich also bereits um kombinierte Anwendung von Radioreagensmethode und umgekehrter Isotopenverdünnung, siehe unten.)

Sehr häufig wird die Aktivierungsanalyse mit umgekehrter Isotopenverdünnung kombiniert, wenn nämlich eine zerstörungsfreie Messung der aktivierten Probe nicht möglich ist. Ein Schulbeispiel ist die Bestimmung des sehr kleinen Goldgehaltes von Meteoriten durch BROWN³³. Der durch Bestrahlung aktivierten und aufgelösten Probe wurde inaktives Gold als Träger zugefügt, das gesamte Gold wurde als Chlorid mit Essigester extrahiert und mit Hydrochinon zum Metall reduziert. Dieses wurde gewogen und seine Strahlung gemessen. Die Ausbeute betrug übrigens etwa 75%.

Auch mit der umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode läßt sich das Prinzip der Substöchiometrie kombinieren. So wurden Verfahren zur Bestimmung der Menge an isotope Träger in radioaktiven Präparaten angegeben. Solche Bestimmungen werden sonst durch empfindliche physiko-chemische Methoden (Spektrophotometrie, Polarographie usw.) ausgeführt. An dieser

²⁹ C. C. LEE, L. W. TREVOY, J. W. T. SPINKS und L. B. JAKES, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 74 (1950) 151.

³⁰ C. ROSENBLUM und D. T. WOODBURY, *J. Amer. Pharmac. Assoc.* 41 (1952) 368.

³¹ W. H. CLINGMAN und H. H. HAMMEN, *Anal. Chem.* 32 (1960) 323.

³² G. R. MARTIN und H. C. SUTTON, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 823.

³³ H. BROWN und E. GOLDBERG, *Science* 109 (1949) 347.

Stelle kann jedoch auf solche Verfahren nur hingewiesen werden^{21, 34}.

Die Analyse radioaktiver Stoffe unbekannter spezifischer Aktivität kann übrigens in manchen Fällen auch durchgeführt werden, indem man parallelen Proben verschiedene Mengen inaktiven Trägers zufügt und dann in jedem Fall die Abscheidung und Strahlenmessung vornimmt. Diese Methode der «doppelten Isotopenverdünnung» kann hier ebenfalls nur kurz erwähnt werden^{35, 36, 37}.

Allgemein ist bei der Methode der umgekehrten Isotopenverdünnung die radiochemische Reinheit des abgeschiedenen Reinstoffes kritisch. Vor allem ist Sicherheit nötig, daß die radioaktiven Atome wirklich in die zu isolierende Substanz eingebaut und nicht in anhaftenden Verunreinigungen enthalten sind. Gewichtsmäßig geringe Verunreinigungen können zu sehr erheblichen Fehlern führen, wenn sie große spezifische Aktivität aufweisen. Die Methode der einfachen Isotopenverdünnung bietet diesbezüglich geringere Fehlerquellen, weil die Aktivität ja nur im einheitlichen chemischen Zusatz enthalten ist; der gewünschten Einheitlichkeit dieses Zusatzes versichert man sich aber leicht.

Kombination mit Radioreagensmethode

Wir haben betont, daß die umgekehrte gegenüber der einfachen oder direkten Isotopenverdünnung den Vorteil bietet, daß ohne Schaden für die Genauigkeit große Mengen an inaktivem Träger zugesetzt werden dürfen. Um diesen Vorteil auch bei Systemen zu genießen, die sich nicht unter Kontrolle des Chemikers befinden, wo also die gesuchte Substanz nicht von vornherein in bekannter spezifischer Aktivität markiert werden kann, kann man sich in geeigneten Fällen einer Kombination mit der Radioreagensmethode bedienen. Dies geschieht in folgender Weise.

Statt der nicht-radioaktiven Analysenprobe markierte Verbindung zuzufügen, behandelt man die Probe mit einem radioaktiv indizierten Reagens bekannter spezifischer Aktivität. Das Reagens reagiert mit dem gesuchten Stoff quantitativ. Der nunmehr vorliegende markierte Stoff (ebenfalls bekannter spezifischer Aktivität) wird dann nach Zufügung inaktiven Trägers in reinem Zustand, aber nicht mit quantitativer Ausbeute, abgeschieden, d.h. es wird das Prinzip der umgekehrten Isotopenverdünnung angewendet.

Die wichtigste Anwendung dieser Methode ist die Analyse von Aminosäuregemischen nach KESTON, UDENFRIEND und CANNAN^{5, 38}. Als Reagens wird am Jod mar-

kiertes «Pipsyl»-Reagens (*p*-Jod-Phenyl-Sulfonylchlorid) verwendet. Diese Verbindung reagiert allerdings mit allen Aminosäuren, so daß eine sorgfältige Trennung der Reaktionsprodukte nach dem Trägerzusatz notwendig ist. Sie erfolgt nach Fällungsmethoden oder chromatographisch. Andererseits bietet die Existenz der parallelen Reaktion mit den verschiedenen Aminosäuren den Vorteil, daß man mit der Herstellung einer einzigen markierten Verbindung – eben des Reagens – auskommt, während man natürlich bei Verwendung der direkten Isotopenverdünnungsmethode markierten Zusatz für jede einzelne Aminosäure bereitstellen müßte. Nach einer verbesserten Ausführungsform des Verfahrens konnten in 1 mg Eiweiß elf verschiedene Aminosäuren, einige von ihnen in Mengen von nur 10 µg, bestimmt werden³⁹.

Unter Umständen kann man Radioreagensverfahren auch dann anwenden, wenn die Bildung des aktiven Derivats nicht quantitativ erfolgt. Dann muß allerdings die Ausbeute bei der Bildung des Derivats ermittelt werden. Dies kann ebenfalls durch Isotopenverdünnung geschehen. Man setzt zu diesem Zweck eine radioaktiv markierte Form der zu bestimmenden Verbindung vor Zusatz des markierten Reagens in bekannter Menge und Aktivität zu, wobei die beiden Markierungen durch verschiedene Radionuklide erfolgen müssen. Aus Strahlenmessungen an dem mit beliebigen Trägermengen abgeschiedenen Reinstoff, die eine Bestimmung der beiden Radionuklide nebeneinander gestatten, erhält man dann einerseits die Gesamtausbeute (Produkt der Ausbeuten der Derivatbildung und der Abscheidung), andererseits auch die im abgeschiedenen Reinstoff vorliegende Menge an Reagens. Man kann dann mit Hilfe der bekannten spezifischen Aktivität des Reagens die Menge der zu bestimmenden Substanz berechnen. Die Menge an inaktivem Derivat, die als Träger zugefügt wurde, geht in die Berechnungen nicht ein. Im «Pipsyl»-System kann die Doppelmarkierung mit Jod-131 und mit Kohlenstoff-14 erfolgen⁴⁰.

Bestimmung der Ausdehnung und des Stoffgehalts großer Systeme

Nur anhangsweise sei darauf hingewiesen, daß die Methode der Isotopenverdünnung auch zur Bestimmung der Gesamtmenge an Stoff in (einheitlichen) Systemen herangezogen wird, deren Ausdehnung nicht bekannt ist. In einem solchen System kann durch chemische Analyse einer Probe zwar die Zusammensetzung des Systems, etwa in Prozent, nicht jedoch die Gesamtmenge eines Stoffes bestimmt werden. Man kann aber das Volumen des Systems und daher auch die Gesamtmenge an Stoffen bestimmen, wenn ein Stoff zur Ver-

³⁴ J. RUŽIČKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 30 (1965) 1808.

³⁵ K. BLOCH und H. S. ANKER, *Science* 107 (1948) 228.

³⁶ M. BERENBOM, H. SOBER und J. WHITE, *Arch. Biochem.* 29 (1950) 369.

³⁷ R. H. MAYOR und C. J. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 471.

³⁸ A. S. KESTON, S. UDENFRIEND und R. K. CANNAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 1390.

³⁹ S. F. VELICK und S. UDENFRIEND, *J. Biol. Chem.* 190 (1951) 721.

⁴⁰ A. S. KESTON, S. UDENFRIEND und M. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 3151, 72 (1950) 748.

fügung steht, der sich nach Zugabe gleichmäßig über das System verteilt. Kennt man nämlich die zugegebene Menge und bestimmt – nach Gleichverteilung – die Konzentration des Stoffes an einer entnommenen Probe, so läßt sich das Volumen des Systems berechnen. Der zugegebene Stoff, dessen Verdünnung in dieser Weise bestimmt wird, muß nicht unbedingt mit einem Stoff des untersuchten Systems isotop sein; beispielsweise kann man die Ausdehnung von Flüssigkeitssystemen auch mit löslichen Farbstoffen messen. Die isotopen Stoffe bieten jedoch den wesentlichen Vorteil, sich mit Sicherheit wie eine Komponente des Systems zu verhalten.

Die Verwendung radioaktiver Isotope im Rahmen dieser Methode^{41, 42, 43, 48} ist u. a. für physiologische Systeme von Vorteil, weil Zusatz und entnommene Probe so klein gehalten werden können, daß die Funktionen des Systems nicht gestört werden. Viele physiologische Systeme erfüllen die wesentliche Voraussetzung der raschen Gleichgewichtseinstellung. Darauf wird geprüft, indem dem System in Zeitabständen nach der Injektion der aktiven Substanz Proben entnommen und ihre Aktivitäten bestimmt werden; bleiben sie – natürlich unter Berücksichtigung eventuellen Abklingens – konstant, so hat sich Gleichgewicht eingestellt.

So wurde mit deuterium-⁴⁴ oder tritium-⁴⁵ markiertem Wasser der Wassergehalt des Menschen bestimmt. Zwar tauscht auch ein Teil des Wasserstoffs organischer Körperbestandteile mit Wasserstoff des Wassers aus; doch ist der dadurch verursachte Fehler unbedeutend. Mit Hilfe gelöster markierter Stoffe bestimmt man das extrazelluläre Volumen (radioaktives Bromid) und das Plasmavolumen (radiojodiertes Albumin) des Körpers^{41, 48}. Dabei wird angenommen, daß die gelösten Stoffe in dem ihnen zugänglichen Volumen einheitliche Konzentration haben.

Mit Radionatrium^{43, 46}, Radiokalium^{43, 47} usw. hat man durch Isotopenverdünnung jene Mengen dieser Elemente bestimmt, die mit dem Serum im Austauschgleichgewicht stehen. Unter der fiktiven Annahme, daß die Konzentration auch eines jeden dieser Stoffe in dem ihm zugänglichen Volumen konstant ist, läßt sich auch jedem dieser Stoffe ein solches Volumen – ein sogenannter «Raum» – zuordnen. In Wirklichkeit unterscheiden sich die derart definierten Räume von den zugänglichen

Volumina oft sehr stark, weil An- und Abreicherungen auftreten. Z. B. konzentrieren die Zellen des tierischen Körpers Kalium in solchem Ausmaß, daß der «Kaliumraum» sogar das Volumen des ganzen Körpers stark übertrifft⁴¹.

Die Verfahren lassen sich offenbar auch auf die chemische Technologie übertragen, wo zugängliche Volumina oder Stoffgehalte von teilweise gefüllten Behältern, Leitungssystemen usw. ermittelt werden. In das zu untersuchende System wird ein Radionuklid in bekannter Aktivität injiziert. Nach vollkommener Durchmischung wird die Aktivität des Nuklids je Volumeneinheit ermittelt und daraus das Volumen des Systems bzw. der Phase, über die sich das Radioelement verteilt hat, oder ein Stoffgehalt berechnet^{49, 50}. Nach einem solchen Verfahren läßt sich z. B. unter Anwendung eines geeigneten kurzlebigen Radionuklids die in einem Werk täglich anfallende Menge von Eisenoxidschlamm bestimmen, wobei die Suspension als solche oder das nach Durchmischung abgeschiedene Oxid der Messung zugeführt werden kann⁵¹. Analog wurde unter Verwendung von Lanthan-140 das Schlackenvolumen im Siemens-Martin-Ofen^{52, 53} und unter Verwendung von Gold-198 das Volumen des in einer Elektrolysewanne jeweils vorhandenen metallischen Aluminiums bestimmt^{54, 55}.

Anwendungen sind schließlich auch auf die Ökologie – u. a. im Rahmen der angewandten Entomologie – möglich. Z. B. kann man die Anzahl der Mücken in einem abgegrenzten Gebiet (Insel) bestimmen, indem man eine bekannte Anzahl radioaktiver Mücken freisetzt, nach Gleichverteilung eine Anzahl einfängt und den Anteil der markierten Mücken bestimmt. Die Gesamtzahl der Mücken ist dann einfach gleich der Zahl der eingefangenen Mücken, dividiert durch das Verhältnis der Zahlen der eingefangenen und der freigesetzten markierten Mücken. Wenn man die Probenahme in Abständen wiederholt, so erhält man die natürliche Sterblichkeit unter den gegebenen Bedingungen⁵⁶.

Es ist mir eine Freude, Herrn Dozenten Dr. T. SCHÖNFELD für nützliche Diskussionen und Kritik herzlich zu danken.

⁴¹ G. HEVESY, *Radioactive Indicators*, New York 1948.

⁴² Siehe E. BRODA, *Radioactive Isotopes in Biochemistry*, Amsterdam 1960.

⁴³ F. D. MOORE, *Trans. Coll. Physic. Philadelphia* 21 (1954) 106.

⁴⁴ I. S. EDELMAN, J. M. OLNEY, A. H. JAMES, L. BROOKS und F. D. MOORE, *Science* 115 (1952) 447.

⁴⁵ N. PACE, L. KLINE, H. K. SCHACHMAN und M. HARFENIST, *J. Biol. Chem.* 168 (1947) 459.

⁴⁶ F. D. MOORE, *Science* 104 (1946) 157.

⁴⁷ G. B. FORBES und A. PERLEY, *J. Clin. Invest.* 30 (1951) 558.

⁴⁸ N. VEALL und H. VETTER, *Radioisotope Techniques in Clinical Research and Diagnosis*, London 1958.

⁴⁹ D. E. HULL und B. A. FRIES, *Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 1955, Band 15, S. 199.

⁵⁰ D. E. HULL, *Nucleonics* 13 (4) (1955) 18.

⁵¹ J. W. T. SPINKS, *Proceedings of the Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 1958, Band 19, S. 13.

⁵² G. R. CHURCH, W. C. HESELWOOD und G. A. NICHOLSON, *Nature* 179 (1957) 1294.

⁵³ K. G. ERWALL und K. LJUNGGREN, *Proceedings of the Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 1958, Band 19, S. 3.

⁵⁴ S. I. REMPEL, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 103 (1955) 107.

⁵⁵ L. BOZOKY und D. VÖDRÖS, *Proceedings of the Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 1958, Band 19, S. 237.

⁵⁶ L. M. COOK und H. B. D. KETTLEWELL, *Nature* 187 (1960) 301.

Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Titrationen

Von T. BRAUN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität L. Eötvös, Budapest (Ungarn)

Summary

Radioreagent analysis is based on the application of such radioactive reagents the radioactivity of which has been standardized in terms of chemical equivalence. One characteristic of the process is that the separation of the reaction product and the excess reagent must be secured in every case. Thus, we have classified the radioreagent processes described in the literature according to the applied phase separation process. Examples are given in the fields of radioreagent methods based on solid-liquid, gas-liquid and liquid-liquid phase separation.

The possibilities for a radiometric end-point detection are also discussed. In the course of radiometric titration the end-point of the reaction is determined by measuring the radioactivity. The process is based on the simple fact that the intensity of radiation is proportional to the concentration of the active substance. In order to render possible the radiometric end-point detection of a titration reaction, the radioactivity of one component of that reaction (or its change during the titration), here too, must be measured after separation of that component from other active components in the system. Accordingly, radiometric titration is really "separation titration."

Titration based on precipitation formation with solid-liquid separation as well as titration based on complex formation with liquid-liquid separation are briefly mentioned.

Radiometric titrations using solid indicators, radioactive amalgams as well as radioactive metals, are discussed more in detail.

Von Jahr zu Jahr wächst das Interesse für die Anwendung der Kernstrahlung und der radioaktiven Isotope in der analytischen Chemie. Man merkt dies einerseits am außerordentlichen Anwachsen der Literatur über diesen Gegenstand, andererseits aber auch an der Mannigfaltigkeit der Probleme, die gelöst werden oder einer Lösung bedürfen. Daß dieses Gebiet ziemlich im Vordergrund des Interesses steht, ist jedoch zum großen Teil auch der rapiden Entwicklung in anderen Zweigen der Kerntechnik zu verdanken. Überall auf der Welt werden mehr und mehr Atomreaktoren in Betrieb gesetzt, in vielen Ländern werden radioaktive Isotope schon seit Jahren regelmäßig produziert, und so kam es, daß die auf der Anwendung von Radioisotopen beruhenden Verfahren schon lange nicht mehr so kostspielig sind wie z. B. noch in den fünfziger Jahren.

Die zu den Untersuchungen notwendigen Instrumente sind – ebenfalls infolge der stürmischen Entwicklung auf anderen Gebieten der Kerntechnik – heute bereits ebenso leicht zugänglich wie jeder andere Behelf der instrumentellen Analytik.

Die Aktivitäten, die bei der analytisch-chemischen Anwendung in Frage kommen, machen die Anwendung

besonderer Schutzvorrichtungen in der Mehrzahl der Fälle überflüssig, weshalb fast jedes chemische Labor mit geringem Kostenaufwand für Arbeiten mit Radioisotopen umgebaut werden kann.

In der analytischen Chemie ist auf diese Weise ein neues, ziemlich begrenztes Fachgebiet entstanden, das unter der Bezeichnung «radiochemische Methoden der Analyse» bekannt wurde, das man jedoch, etwa nach dem Beispiel der «elektroanalytischen Chemie», «radioanalytische Chemie» nennen könnte.

Die meisten und auffallendsten Erfolge in der radioanalytischen Chemie hat bisher die Aktivierungsanalyse geliefert. D. W. MEINKE hatte in seiner Einführungsrede zu einem von der Internationalen Atomenergie-Organisation im Jahre 1964 in Salzburg veranstalteten Symposium folgendes ausgeführt:

«Im Gegensatz zur Aktivierungsanalyse werden andere mit radioaktiven Isotopen arbeitende Verfahren – besonders in den Vereinigten Staaten – vernachlässigt. Dem forschenden Analytiker ist es noch nicht klargeworden, daß er ein neues Radioisotopenverfahren oft mit viel geringerem materiellen und zeitlichen Aufwand ausarbeiten kann. Gegenwärtig stellt kein einziges Unternehmen speziell für radioanalytische Verfahren geeignete Einrichtungen her und übernimmt auch die Ausarbeitung radioanalytischer Systeme nicht, obwohl diese Einrichtungen einfach sind und neueren Beiträgen mit originellen Ideen einen breiten Raum offen lassen.»

Im Rahmen dieses Vortrages sollen nun zwei der «ziemlich vernachlässigten» Gebiete der radioanalytischen Chemie behandelt werden, nämlich die Radioreagensanalyse und die radiometrischen Titrationen.

I. Radioreagensanalyse

Den Ausdruck «Radioreagens» hat wahrscheinlich PIERRE SÜE im Jahre 1946 geprägt¹. Es ist das Verdienst von BRODA und SCHÖNFELD, in ihrem im Jahre 1955 erschienenen Buch² auf das bislang bestehende Chaos in der Nomenklatur aufmerksam gemacht und die Einführung dieses Ausdruckes nachdrücklich vorgeschlagen zu haben.

Prinzipiell beruht die Radioreagensanalyse auf der Anwendung solcher radioaktiver Reagenzien, deren Radioaktivität in chemischen Äquivalenten geeicht

¹ P. SÜE, *Bull. Soc. Chim. France* 102 (1946).

² E. BRODA und T. SCHÖNFELD, in *Handbuch der Mikrochemischen Methoden*, Vol. II, herausgegeben von F. HACHT und M. K. ZACHERL, Springer, Wien 1955.

wurde. Im Grunde genommen eröffnen sich für solche Bestimmungen zwei Möglichkeiten:

1. Zu dem die unbekannte Komponente enthaltenden System wird das radioaktive Reagens im Überschuß zugegeben, und man mißt die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reagensüberschusses. Das Ergebnis kann dann auf Grund der Gleichung

$$M_x = \left(1 - \frac{A_u}{A_i}\right) R_i$$

berechnet werden, in welcher

M_x die Menge der zu bestimmenden Komponente,
 A_u die Aktivität der im Überschuß vorhandenen Reagensphase,
 A_i die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und
 R_i die ursprüngliche Konzentration des Reagens

bedeutet.

Nach einer anderen Methode wird die Aktivität der ursprünglichen Reagensphase und die Aktivität des in der Reaktion gebildeten Produktes bestimmt. In diesem Falle berechnet man das Ergebnis nach der Formel

$$M_x = \frac{A_p}{A_i} \cdot R_i,$$

in der A_p für die Radioaktivität des Reaktionsproduktes steht, während die übrigen Symbole die bereits erklärte Bedeutung haben.

Wie aus den gezeigten Formeln ersichtlich ist, muß man zur Berechnung der Ergebnisse im ersten Fall die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reagensüberschusses, im zweiten Fall die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reaktionsproduktes *getrennt* bestimmen können. Die Notwendigkeit dieser getrennten Bestimmung soll besonders betont werden, zumal dies unserer Ansicht nach eines der grundlegendsten Merkmale der Radioreagensanalyse ist. Um die Radioaktivitäten getrennt bestimmen zu können, muß in jedem Fall die Trennung des Reaktionsproduktes vom Reagensüberschuß gesichert werden.

Prinzipiell gibt es für die Trennung zwei Möglichkeiten:

a) Die Phasentrennung, bei der im Laufe der Reaktion entweder das Reagens oder das Reaktionsprodukt aus der ursprünglichen in eine andere Phase übergeht. Nachdem die Phasen mit konventionellen Methoden voneinander getrennt wurden, steht der getrennten Messung der Aktivitäten nichts mehr im Wege.

b) Andere Trennungsvorgänge, wie z. B. Papierchromatographie, Papierelektrochromatographie, Ionenaustausch oder fokussierender Ionenaustausch.

Da die Trennungsvorgänge in der Radioreagensanalyse unseres Erachtens von grundlegender Bedeutung sind, haben wir die bisher ausgearbeiteten Methoden nach den jeweils verwendeten Trennungsvorgängen eingeteilt. In der Praxis wurden bisher vorwiegend Phasen-

trennungsvorgänge angewandt; daher wollen wir uns hier ausschließlich mit diesen beschäftigen.

Die zweite Möglichkeit bei der Radioreagensanalyse ist die folgende:

2. Zum System mit der unbekannten Komponente wird ein solches von vornherein in einer anderen Phase vorliegendes radioaktives Reagens zugegeben, mit dem sie eine Substitutions- oder Redoxreaktion eingeht und dabei eine äquivalente Menge der radioaktiven Komponente in Freiheit setzt. Diese Komponente geht in eine von der ursprünglichen Reagensphase verschiedene Phase über, womit die Möglichkeit der getrennten Messung der Radioaktivität gegeben ist, was in Kenntnis des stöchiometrischen Verhältnisses oder der Eichkurve die Berechnung der Menge der unbekannten Komponente möglich macht. Zur Bezeichnung der einzelnen Varianten dieses Verfahrens bedienen sich die verschiedenen Autoren der Ausdrücke "radio-exchange",³ "radio-release",⁴ "chemical exchange"⁵ und "precipitate exchange".⁶

In der Folge werden wir zur Bezeichnung aller Verfahren dieses Typs den Ausdruck "radio-exchange" verwenden.

Es sollen nun – anhand einiger herausgegriffener Beispiele – die auf Grund der soeben umrissenen Prinzipien ausgearbeiteten Verfahren dargelegt werden. Eine monographische Verarbeitung des Themas wird dabei nicht angestrebt, vielmehr sollen lediglich die bereits erreichten oder erreichbaren praktischen Erfolge veranschaulicht werden.

1. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

In diese Gruppe haben wir die auf Reaktionen mit Niederschlagsbildung beruhenden Verfahren eingegliedert, und da die Fest-Flüssig-Phasentrennung durch Filtration oder Zentrifugieren wohlbekannt ist, kann auch die Radioreagensanalyse leicht durchgeführt werden. Übrigens begann ihre Verbreitung gerade auf Grund der Anwendung dieser Methode. In der Monographie von BRODA und SCHÖNFELD² sind die früher entstandenen, noch mit natürlichen radioaktiven Isotopen arbeitenden Verfahren sowie auch einige neuere Ergebnisse ausführlich beschrieben.

Wir möchten hier einige Beispiele aus der Reihe der neueren Ergebnisse erwähnen. Eingehend haben sich mit dem Thema DRISCOLL und seine Mitarbeiter beschäftigt⁷. Sie haben die Bestimmung zahlreicher An-

³ P. C. VAN ERKELENS, *Radiometrical Trace Analysis of Lead*, Ph.D. Thesis, Utrecht 1960.

⁴ A. S. GILLESPIE jr. und H. G. RICHTER, *Anal. Chem.* 36 (1964) 2473.

⁵ D. I. CHLECK und C. A. ZIEGLER, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Wien 1962, S. 352.

⁶ F. SZABADVÁRY, E. BÁNYAI und L. ERDEY, *Chim. Anal.* 45 (1963) 289.

⁷ W. I. DRISCOLL, B. J. SCOTT und E. A. HUFF, *TID Report 11306* (1961).

Tabelle 1. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Bestimmung mit Radioreagenzien

Bestimmte Komponente	Reagens	Radioaktiver Indikator	Feste Phase	Untersuchter Konzentrationsbereich	Untere Grenze der Empfindlichkeit
Cl ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgCl	0,4 — 250 p.p.m.	0,4 p.p.m.
I ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgI	0,6 — 60 p.p.m.	0,6 p.p.m.
CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	Ag ₂ CrO ₄	12,5 — 2000 p.p.m.	12,5 p.p.m.
CN ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgCN	2,0 — 2000 p.p.m.	2,0 p.p.m.
Cl ⁻	Hg ₂ (NO ₃) ₂	²⁰³ Hg	Hg ₂ Cl ₂	0,8 — 12,5 p.p.m.	0,8 p.p.m.
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	³⁵ S	BaSO ₄	37,5 — 400 p.p.m.	
F ⁻	CaCl ₂	⁴⁵ Ca	CaF ₂	50,0 — 1000 p.p.m.	50,0 p.p.m.
Ba ²⁺	Na ₂ SO ₄	³⁵ S	BaSO ₄	5,0 — 400 p.p.m.	
Pb ²⁺	Na ₂ SO ₄	³⁵ S	PbSO ₄	75,0 — 600 p.p.m.	
Ni ²⁺	(CH ₃ -C=NOH)	⁶³ Ni	Ni(CH ₃ -C=NOH) ²	38,0 — 265 p.p.m.	
Mn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	³² P	MnNH ₄ PO ₄	2,2 — 15,4 mg/100 ml	
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	³² P	ZnNH ₄ PO ₄	1,8 — 17,4 mg/100 ml	

ionen und Kationen ausgearbeitet; ihre wichtigsten Verfahren sind in Tabelle 1 veranschaulicht.

Tabelle 1 zeigt die verwendeten radioaktiven Isotopen, die Reagenzien, die gebildeten Niederschläge, die untersuchten Konzentrationsbereiche sowie die Empfindlichkeitsgrenzen.

Bei der Fluoridbestimmung z. B. wird zur Prüflösung eine mit ⁴⁵Ca markierte Calciumchlorid-Reagenslösung zugegeben; die niederschlaghaltige Lösung wird etwa 5 Minuten lang zentrifugiert. Vorher wurde die Aktivität eines aliquoten Teiles der reinen Reagenslösung gemessen, und das gleiche geschieht nun nach dem Zentrifugieren.

Das Ergebnis kann auf Grund einer vorher aufgestellten Eichkurve abgelesen werden.

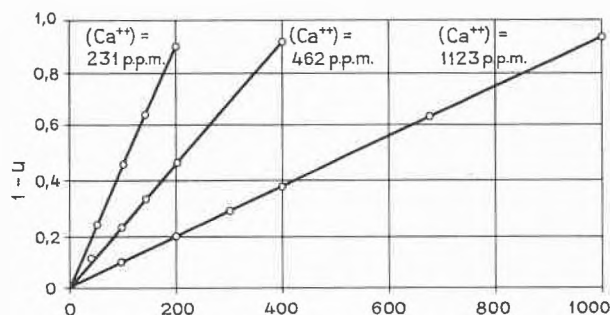


Abb. 1. Kalibrierungskurve der Radioreagens-Fluoridbestimmung unter Anwendung von ⁴⁵CaCl₂. $U = \frac{A_u}{A_i}$; A_u = Radioaktivität des Reagensüberschusses; A_i = ursprüngliche Aktivität des Reagens⁷

Abb. 1 zeigt eine Serie solcher Kalibrierungskurven. Die verschiedenen $(1-u)$ -Werte ($u = \frac{A_u}{A_i}$) sind als Funktionen der verschiedenen Fluoridkonzentrationen dargestellt.

DRISCOLL und seine Mitarbeiter haben die verschiedenen Fluoridbestimmungsmethoden hinsichtlich Schnelligkeit, Genauigkeit, der notwendigen Geschicklichkeit

und der Automatisierbarkeit verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleiches sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Vergleich der Fluoridbestimmung mit einem Radioreagens mit anderen Verfahren

	Schnelligkeit	Genauigkeit	Geschicklichkeit**	Automatisierbarkeit
Mit Radioreagens	15 min	1 %	2	hoch
Gravimetrisch	60 min	0,1%	1	niedrig
Titrimetrisch	15 min	0,3%	2	gering
Photometrisch*	15 min	2 %	3	mäßig

* Photometrisch:

1. nephelometrisch
2. kolorimetrisch
3. spektrophotometrisch

** Notwendige Geschicklichkeit:

1. hoch
2. mittel
3. gering

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die Radioreagensmethode mit den übrigen Fluoridbestimmungsverfahren durchaus konkurrenzfähig.

Unbedingt zu erwähnen ist bei dieser Gruppe noch das von C.T. BROWN und seinen Mitarbeitern⁸ entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Portlandzement unter Anwendung von mit ³²P markiertem Ammonium-hydrogenphosphat als Radioreagens. Wie die genannten Autoren behaupten, ist diese Methode dem ASTM-Verfahren in vieler Hinsicht überlegen.

Mit einer anderen Variante der Verfahren dieses Typs hat man es zu tun, wenn die zu bestimmende Komponente gasförmig ist. In diesem Fall wird sie in einer Radioreagenslösung aufgefangen, mit der sie einen Niederschlag liefert. Im weiteren verfährt man nach der bereits bekannten Weise. Ein eindruckliches Beispiel für Verfahren dieser Art ist die Bestimmung von Schwefel in Stahl und Gußeisen⁹. Dabei wird der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, dieser

⁸ C. T. BROWN, I. E. HOWES jr., T. S. ELLEMAN, C. W. TOWNLEY und D. N. SUNDERMAN, *BMI Report* 1960, 1415.

⁹ S. SZPAUSZUS, *Z. Anal. Chem.* 206 (1964) 13.

in eine mit ^{115}Cd markierte Cadmiumacetatlösung geleitet, das Cadmiumsulfid durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt und die Aktivität gemessen. Dieses Verfahren ist schnell, genau und einfach.

2. Auf Gasförmig-Fest-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

Zu dieser Gruppe gehören in erster Linie jene Verfahren, bei denen das Radioreagens gasförmig ist. Die Phasentrennung bereitet hier keine besonderen Schwierigkeiten, zumal der Überschuß des gasförmigen Reagens aus dem System ohne weiteres entfernt werden kann. Bestimmen kann man hier selbstverständlich nur die Radioaktivität des Reaktionsproduktes.

Als Beispiel sollen die mit ^{35}S -markiertem Schwefelwasserstoff durchgeführten Bestimmungen erwähnt werden.

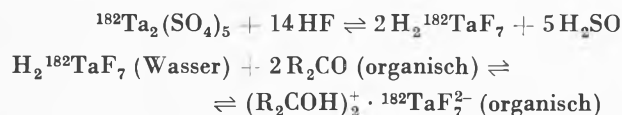
VAN ERKELENS hat vorher papierchromatographisch abgetrennte Metallspuren durch Reaktion mit markiertem Schwefelwasserstoff bestimmt¹⁰, während ELLIS und BARRETT¹¹ den Gelatineüberzug von Textilfasern untersucht haben, indem sie die Gelatine vorher mit Kupferionen durchtränkten und deren Menge dann mit markiertem Schwefelwasserstoff als Radioreagens bestimmten.

3. Auf Flüssig (Wasser)-Flüssig (mit Wasser nicht mischbar)-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

Nach dieser Variante der Radioreagensanalyse kann der im Laufe der Bestimmungsreaktion gebildete Komplex mit einem organischen Lösungsmittel gut extrahiert werden. Damit ist die zur Aktivitätsmessung notwendige Trennung gesichert.

Als Beispiel sei das von MOORE¹² stammende, überaus selektive Verfahren zur Bestimmung geringer Fluoridmengen erwähnt. Das Radioreagens ist hier ^{182}Ta , und das in der Reaktion gebildete Tantalfluorid kann mit Diisobutylketon extrahiert werden.

Der Extraktionsmechanismus hat Ionenassoziationscharakter und spielt sich wahrscheinlich nach folgender Oxoniumreaktion ab:



4. Auf Fest-Gasförmig-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

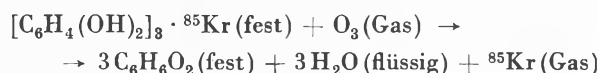
Auf diesem Gebiet haben CHLECK und seine Mitarbeiter¹³ zahlreiche Verfahren zur Spurenanalyse von Gasen

entwickelt. Das zu analysierende Gas oder Gasgemisch wird durch eine Kolonne oder Reaktionskammer geleitet, die einen radioaktiven Stoff enthält, der mit der zu bestimmenden Komponente unter Bildung eines weiteren Gases reagiert, dessen Radioaktivität der Konzentration der Komponente im Prüfgas proportional ist. Die ursprüngliche Konzentration des Gases kann also über die Aktivitätsmessung des «Sekundärgases» bestimmt werden.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens wird nur durch den Konversionsgrad der Austauschreaktion und durch die spezifische Aktivität des radioaktiven Isotops determiniert.

CHLECK und seine Mitarbeiter haben als Radioindikator ^{85}Kr -Gas verwendet und dieses in verschiedene Stoffe eingebaut.

Als Beispiel soll die Bestimmung von Ozonspuren erwähnt werden, bei der als Reagens festes ^{85}Kr -Hydrochinon-Clathrat verwendet wurde. Mit diesem reagieren die Ozonspuren nach folgender Gleichung:



Dabei wird eine äquivalente Menge Kryptongas in Freiheit gesetzt, dessen Aktivität gemessen werden kann.

Abb. 2 zeigt die Kalibrierungskurve der Ozonbestimmung. Wie man sieht, ist die Bestimmung außerordentlich empfindlich.

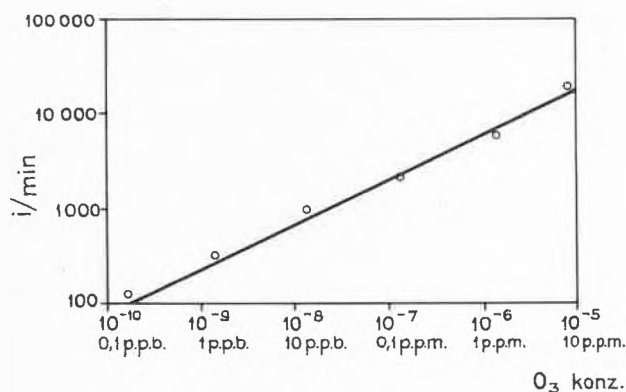
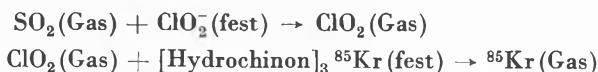


Abb. 2. Kalibrierungskurve der Radioreagens-Ozonbestimmung unter Anwendung von ^{85}Kr -Clathrat¹³

Da das Krypton-Clathrat nur mit oxydierenden Gasen reagiert, war zur Bestimmung nicht oxydierender Gase die Zwischenschaltung einer «Vorreaktion» notwendig. So setzt z. B. das zu bestimmende Schwefeldioxyd zuerst Chlordioxyd in Freiheit, welches dann mit dem Clathrat reagiert:



¹⁰ P. C. VAN ERKELENS, *Nature* 172 (1953) 357.

¹¹ S. C. ELLIS und J. H. BARRETT, *IAEA Symposium on Radiochemical Methods of Analysis*, Salzburg 1964, Paper SM-55/2.

¹² F. L. MOORE, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1032.

¹³ D. I. CHLECK und C. A. ZIEGLER, *Radioisotopes in the Physical Science*, IAEA, Wien 1962, S. 351; CH. O. HOMMEL, D. I. CHLECK und F. I. BROUSAIDES, *Nucleonics* 19 (1961) 94; CH. O. HOMMEL, F. I. BROUSAIDES und R. L. BERTIN, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1608.

Die genannten Autoren haben zahlreiche Einrichtungen zur Analyse von Gasen mit Radioreagenzien ausgearbeitet. Als Beispiel soll eine tragbare Einrichtung zur Bestimmung verschiedener Luftverunreinigungen (wie Schwefeldioxyd) gezeigt werden. Die Einrichtung ist in Abb. 3 zu sehen.

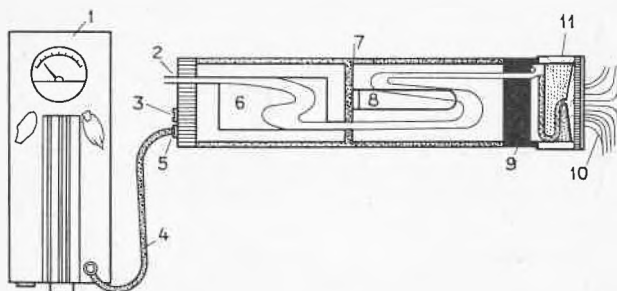
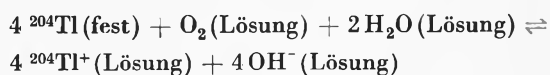


Abb. 3. Unter Anwendung von ^{85}Kr -Clathrat arbeitender SO_2 -Analysator¹³. 1 Ablesapparat, 2 Evakuierung, 3 Alimentation, 4 Kabel, 5 Kabelbindung, 6 Pumpe, 7 Detektor, 8 GM-Zähler, 9 Blei, 10 Luft-eintritt, 11 Clathrat-Turm

5. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

Auf der Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Verfahren haben mehrere Autoren ausgearbeitet. Bei diesen wird das Radioreagens in der Regel in fester Phase angewandt. Nach der Reaktion mit der in wässriger Lösung vorliegenden zu bestimmenden Komponente gelangt eine ihrer Konzentration äquivalente Menge der radioaktiven Komponente in die wässrige Lösung. Ihre Messung ermöglicht dann die Bestimmung der gesuchten Komponente. RICHTER und GILLESPIE¹⁴ verwendeten zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes das mit ^{204}Tl markierte Thalliummetall.

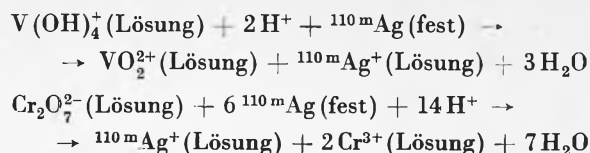
Infolge der Oxydationswirkung des Sauerstoffes gelangen Thalliumionen in die Lösung, deren Radioaktivität gemessen werden kann. Die Reaktion ist folgende:



Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens ist bei 0,2 p.p.m. Sauerstoff.

RICHTER und GILLESPIE haben auf der Grundlage des erwähnten Verfahrens auch eine einfache, robuste und tragbare Vorrichtung zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff konstruiert¹⁵.

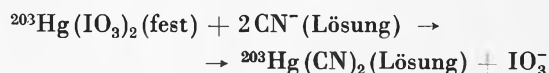
Nach einem ähnlichen Prinzip haben die genannten Autoren eine Methode zur Bestimmung von Vanadium und Bichromationen in natürlichen Wässern entwickelt^{16, 17}. Als Radioreagens dient hier mit $^{110\text{m}}\text{Ag}$ markiertes Silbermetall. Die Reaktionen sind die folgenden:



Beim Vanadium ist die Empfindlichkeit 0,01 p.p.m.

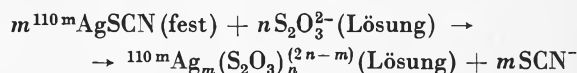
Zur gleichen Gruppe gehören jene Methoden, bei denen das Radioreagens ein markierter, schwerlöslicher Niederschlag ist, mit dem die zu bestimmende Komponente reagiert, wobei eine proportionale Menge der radioaktiven Komponente in Lösung geht. ERDEY und seine Mitarbeiter haben nach diesem Prinzip Methoden zur Bestimmung zahlreicher Anionen ausgearbeitet¹⁸.

Als Beispiel sei die Bestimmung von Cyanidspuren auf Grund der folgenden Reaktion erwähnt:



Unbedingt zu erwähnen ist hier auch das in allen Details durchgearbeitete Verfahren von SCHÖÖN¹⁹ zur Bestimmung von Thiosulfat und Polythionat in Sulfitablaugen der Papierindustrie.

Als Radioreagens verwendet SCHÖÖN mit $^{110\text{m}}\text{Ag}$ markiertes Silberrhodanid, mit dem das Thiosulfat nach folgender Gleichung reagiert:



6. Auf Flüssig (Wasser)-Flüssig (mit Wasser nicht mischbar)-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

Mit der Anwendung der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung in der Radioreagensanalyse hat sich VAN ERKELENS eingehend beschäftigt und zur Bestimmung von Bleispuren ein überaus empfindliches Verfahren ausgearbeitet³.

Als Radioreagens verwendete er in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes, mit ^{204}Tl markiertes Thalliumdimethyldithiocarbaminat. Wird die Lösung dieses Reagens mit einer Bleispuren enthaltenden wässrigen Lösung geschüttelt, so gelangen als Ergebnis der Reaktion



Thalliumionen in die wässrige Phase, und die Messung ihrer Radioaktivität macht die Bestimmung der Bleispuren möglich.

¹⁴ H. G. RICHTER und A. S. GILLESPIE jr., *Anal. Chem.* 34 (1962) 1116.

¹⁵ A. S. GILLESPIE und H. G. RICHTER, *ORO Report-592* (1963).

¹⁶ A. S. GILLESPIE und H. G. RICHTER, *Anal. Chem.* 36 (1963) 2473.

¹⁷ H. G. RICHTER und A. S. GILLESPIE, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1146.

¹⁸ F. SZABADVÁRY, E. BÁNYAI und L. ERDEY, *Chim. Anal.* 45 (1963) 289; E. BÁNYAI, F. SZABADVÁRY und L. ERDEY, *Talanta* 10 (1963) 499.

¹⁹ N. H. SCHÖÖN, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 2009; N. H. SCHÖÖN, *Svensk Papperstidn.* 64 (1961) 235.

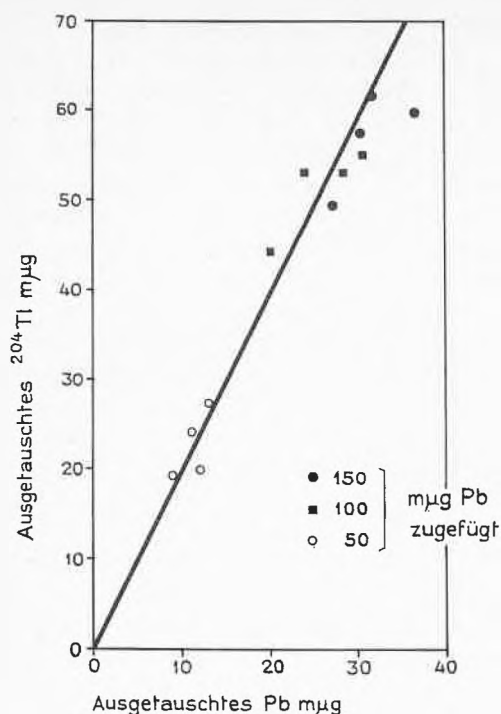


Abb. 4. Kalibrierungskurve der Bleibestimmung mit $^{204}\text{Tl}(\text{DDTC})$ als Radioreagens³

Abb. 4 zeigt die zur Bestimmung der Bleispuren dienende Kalibrierungskurve. ERKELENS hat übrigens auch zahlreiche Varianten des erwähnten Verfahrens ausgearbeitet³.

II. Radiometrische Titrationen

1. Charakterisierung der radiometrischen Titrationen

Die im Interesse der Endpunktanzeige verfolgte Eigenschaft ist bei den radiometrischen Titrationen die Radioaktivität.

Das Verfahren beruht auf jenem einfachen Zusammenhang, wonach die Strahlungsintensität der Konzentration des aktiven Stoffes direkt proportional ist.

Um die radiometrische Endpunktanzeige bei einer Titrationsreaktion möglich zu machen, muß die Radioaktivität einer der Komponenten (bzw. ihre Änderung während der Titration) getrennt, d.h. also von den übrigen Komponenten abgesondert, bestimmt werden. Demzufolge ist die radiometrische Titration eigentlich eine «Trennungstitration».

Die naheliegendste Methode der Trennung ist die Phasentrennung.

Wir wollen nun untersuchen, welche Titrations-Reaktions-Typen in der volumetrischen Analyse zur Verfügung stehen:

1. Auf Niederschlagsbildung beruhende Reaktionen
2. Auf Komplexbildung beruhende Reaktionen
3. Säure-Basen-Reaktionen
4. Redoxreaktionen

Vom Gesichtspunkte der Phasentrennung stehen die folgenden Möglichkeiten offen:

- flüssig-fest
- flüssig-flüssig (nicht mischbar)
- flüssig-gasförmig
- fest-gasförmig

Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich die Phasentrennung am einfachsten bei den auf Niederschlagsbildung beruhenden Titrationen verwirklichen läßt. Hier geht nämlich während der Titration auf Grund des Charakters der Reaktion sowohl die zu bestimmende als auch die titrierende Komponente aus der flüssigen Phase allmählich in die feste (in den Niederschlag) über. Bei den übrigen Reaktionstypen hingegen ist die Phasentrennung bei weitem nicht mehr so einfach.

Vom Gesichtspunkte der praktischen Durchführbarkeit kommt noch die Extraktion mit Lösungsmitteln bei den unter Bildung eines extrahierbaren Komplexes vor sich gehenden Titrationen in Frage.

In der Reihe der übrigen Methoden mit instrumenteller Endpunktanzeige fällt die radiometrische Titration in erster Linie infolge ihrer Empfindlichkeit auf. Eigentlich ergibt sich dies aus der Natur der radioaktiven Indikation, und bekanntlich können unter Anwendung hoher Aktivitäten auch außerordentlich geringe Mengen noch nachgewiesen werden. Dies ist eigentlich auch das zweite charakteristische Merkmal der radiometrischen Endpunktanzeige, zumal hier die Intensität der Eigenschaft (der Radioaktivität), im Gegensatz zu allen anderen instrumentellen Endpunktanzeigen, unter Anwendung eines trägerfreien Isotopes (d.h. durch Änderung der spezifischen Aktivität) nach Belieben eingestellt werden kann.

Dies bedeutet selbstverständlich einen großen Vorteil und birgt – in erster Linie beim Arbeiten mit niedrigen Konzentrationen – viele Möglichkeiten in sich.

Während bei anderen instrumentellen – z.B. photometrischen – Endpunktanzeigen, bei denen die gemessene Eigenschaft eine lineare Funktion der Konzentration ist, die gemessene Eigenschaft bzw. ihre Änderung im Laufe der Titration $\left(\frac{dT}{dV}\right)$ (T = die gemessene Eigenschaft, V = das Volumen), mit abnehmender Konzentration immer geringer wird, was die genaue Feststellung des Endpunktes auf der Titrationskurve erschwert, kann die Radioaktivität bzw. ihre Änderung während der radiometrischen Titration nach Belieben eingestellt werden.

Hierzu sei noch bemerkt, daß die radiometrischen Titrationen auch in heterogenen, gefärbten, trüben, korrosiven oder nichtwäßrigen Systemen durchgeführt werden können, da ja die Radioaktivität durch alle diese Umstände nicht beeinflußt wird.

²⁰ TH. H. HANDLEY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 153.

2. Auf Niederschlagsbildung beruhende radiometrische Titrations

Die Entdeckung der Möglichkeit der radiometrischen Endpunktanzeige verdanken wir ALOIS LANGER, und interessanterweise findet man den ersten Hinweis auf diese Methode in einem 1940 in den Vereinigten Staaten angemeldeten Patent dieses Autors²¹. Hier wird das Prinzip der radiometrischen Titration beschrieben sowie eine unter Anwendung der Fest-Flüssig-Phasentrennung durch Filtration arbeitende Titriervorrichtung.

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens finden wir in zwei späteren Publikationen von LANGER: die eine erschien 1941, die andere im Jahre 1950^{22, 23}. In der ersten sind die auf Niederschlagsbildung beruhenden radiometrischen Titrations unter Anwendung von mit ³²P markiertem Phosphat beschrieben; die zweite beschreibt die mit ¹⁰⁵Ag verwirklichte Radioargentometrie.

Im Jahre 1956 begannen sich KORENMAN und seine Mitarbeiter²⁴ eingehend mit dem Thema zu beschäftigen. Sie führten zur Fest-Flüssig-Phasentrennung bei den auf Niederschlagsbildung beruhenden radiometrischen Titrations als methodische Neuerung das Zentrifugieren ein.

Später haben sich dann zahlreiche Autoren mit der radiometrischen Endpunktanzeige bei den Niederschlagstitrations beschäftigt²⁵.

Bei den beschriebenen Bestimmungen haben die späteren Autoren jedoch immer das LANGERSche Prinzip bzw. mit unbedeutenden Modifikationen die durch LANGER oder KORENMAN beschriebene Arbeitsmethode angewandt.

3. Auf Komplexbildung beruhende radiometrische Titrations

Mit der Anwendung der radiometrischen Endpunktanzeige bei den auf Komplexbildung beruhenden Titrations haben sich bisher relativ wenige Mitteilungen befaßt.

Die Verwendung der Trennung durch Lösungsmittel-extraktion hat den Möglichkeiten dieser Methode in der radiometrischen Titration weite Gebiete erschlossen. In der Regel wird das Reaktionsprodukt (ein Chelatkomplex) extrahiert. Vorbedingung des Verfahrens ist, daß sich der gebildete Komplex in Wasser nicht, im verwendeten organischen Lösungsmittel hingegen gut lösen soll. Dieser Forderung leisten mehrere organische, chelatbildende Reagenzien Genüge, so z.B. das Dithizon, Oxychinolin, Diäthylthiocarbaminat usw. Zur praktischen Anwendung gelangte bisher jedoch nur das

Dithizon^{25, 26, 27}. Während die untere Empfindlichkeitsgrenze bei den radiometrischen Niederschlagstitrations durch die Löslichkeit des Niederschlages determiniert wird, bestimmt sie bei der Lösungsmittel-extraktion des Komplexes – infolge der hohen Stabilität des letzteren – ausschließlich die Menge der vorhandenen Verunreinigungen und die spezifische Aktivität des als Tracer angewandten Isotops. Wie DUNCAN und THOMAS zeigen konnten, erreicht die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Silberspuren mit Dithizon mit dieser Methode die Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse²⁶.

DUNCAN und THOMAS²⁶ titrierten mit ²⁰³Hg markierte Quecksilberionen bei pH = 1,0 und mit ⁶⁰Co markierte Kobaltionen bei pH = 6,7 mit Dithizonmeßlösung. Gleichfalls mit Dithizon bestimmten sie die mit ⁶⁵Zn markierten Zinkionen²⁷ und die mit ^{110m}Ag markierten Silberionen²⁷.

Zur Bestimmung von Kobalt und Zink nebeneinander hat unter Anwendung der ⁶⁰Co- und der ohne Radioisotop arbeitenden Methode gleichfalls DUNCAN ein Verfahren beschrieben²⁶. Nach einem ähnlichen Prinzip arbeiteten unter Anwendung von ⁶⁵Zn zur Bestimmung von Quecksilber und Zink sowie von Kupfer und Zink auch KORENMAN und seine Mitarbeiter²⁵. In diesen Fällen muß die Titration jedoch schon bei zwei verschiedenen pH-Werten durchgeführt werden. Gleichfalls mit nichtradioisotopischer Anzeige und mit zwei verschiedenen pH-Werten arbeitet SPITZY bei der Titration von Silber und Zink (⁶⁵Zn)²⁷.

Zur Titration von drei Komponenten nebeneinander hat gleichfalls SPITZY ein Verfahren ausgearbeitet²⁷. Er titrierte Quecksilber, Silber und Zink mit ²⁰³Hg sowie ⁶⁵Zn bei zwei verschiedenen pH-Werten. In allen erwähnten Fällen wurde mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff als Titrierflüssigkeit gearbeitet.

Die indirekte Titration verwendete SPITZY bei der Bestimmung von Palladium²⁷. Er extrahierte die palladiumhaltige Lösung mit einer überschüssigen Menge Dithizonlösung von bekannter Konzentration, dann wurde die organische Phase mit einer gleichfalls bekannten Menge von mit ^{110m}Ag markierter Silberlösung in Reaktion gebracht. Beim Schütteln setzte sich das Palladium, welches nicht mit Dithizon reagiert hatte, mit dem Silber um, und der Silberüberschuß konnte nach Abtrennung der organischen Phase mit Dithizon titriert werden.

III

1. Endpunktanzeige mit festen Indikatoren²⁸

Wenn eine Komponente M mit einem Komplexbildner L titriert und der Endpunkt radiometrisch ange-

²¹ A. LANGER, U.S. Pat. 2367 (1940) 949.

²² A. LANGER, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 639.

²³ A. LANGER, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1288.

²⁴ I.M. KORENMAN, F.R. SHEJANOVA, E.A. DEMINA und M.I. SAPHONIKOVA, *Zavodsk. Lab.* 22 (1956) 1145.

²⁵ I.M. KORENMAN und Mitarbeiter, *Zhur. Anal. Khim.* 12 (1957) 48.

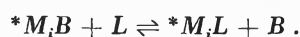
²⁶ I.F. DUNCAN und F.G. THOMAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 376.

²⁷ H. SPITZY, *Microchim. Acta* 1960, 789.

²⁸ T. BRAUN, I. MAXIM und I. GALATEANU, *Nature* 182 (1958) 936; T. BRAUN, *Chim. Anal.* 46 (1964) 16.

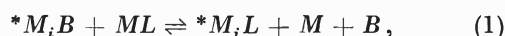
zeigt werden soll, so muß während der Titration die Aktivität von M , von L oder von ML als Funktion der Konzentration des dosierten L getrennt verfolgt werden. Man kann den Endpunkt radiometrisch auch anzeigen, wenn man zu der die zu bestimmende Komponente M enthaltenden Lösung auch eine schwerlösliche feste Verbindung (M_iB) zugibt, deren markiertes Kation mit dem Komplexbildner L gleichfalls reagiert (fester Indikator).

Vorbedingung der Endpunktanzeige ist, daß die Komponente M_i während der Titration mit dem Chelatbildner L nur dann zu reagieren beginnt, wenn die zu titrierende Komponente M bereits vollständig verbraucht wurde. Den Eintritt der Komponente $*M_i$ in den Komplex charakterisiert die folgende Lösungsreaktion:



Zur Endpunktanzeige kann also der Übergang eines radioaktiven Isotops aus der festen in die flüssige Phase dadurch verwertet werden, daß man die Änderung der Löslichkeit eines markierten Niederschlages während der Titration in einem heterogenen System verfolgt.

Bei der Wahl des Indikatorniederschlags müssen die sowohl im Endpunkt als auch nach diesem bestehenden Gleichgewichte berücksichtigt werden. Die Gleichgewichte im Endpunkt veranschaulicht die folgende Gleichung:

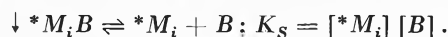
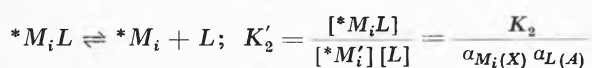
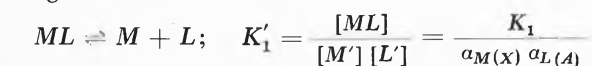


in der $*M_i$ die markierte Komponente, B den Niederschlagsbildner, M die zu titrierende Komponente und L der Komplexbildner ist.

Die Gleichgewichtskonstante

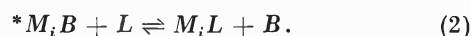
$$K_I = \frac{[*M_iL][M][B]}{[ML]} = \frac{K'_2 \cdot K'_S}{K'_1}$$

kann aus den K'_1 , K'_2 und K'_S berechnet werden. Diese sind die scheinbaren Stabilitätskonstanten bzw. Löslichkeitsprodukte der folgenden Komplexe bzw. des Niederschlages:



Zur erfolgreichen Titration muß der Wert der Konstante K_I möglichst klein sein, um die Verschiebung der Reaktion (1) in Richtung des unteren Pfeiles vernachlässigen zu können.

Nach dem Endpunkt muß das folgende Gleichgewicht berücksichtigt werden:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist

$$K_{II} = \frac{[*M_iL][B]}{[L]}.$$

Die Symbole haben hier die gleiche Bedeutung wie oben.

Zur eindeutigen Durchführung der Titration muß die Konstante K_{II} möglichst groß sein, damit die Reaktion (2) mit dem Überschuß von L vollständig vor sich geht.

Auf Grund der obigen Überlegungen haben wir im Jahre 1958 die Anwendung des mit ^{110m}Ag markierten Silberjodniederschlags als festen Indikator zur radio-komplexometrischen Bestimmung mehrerer Metallionen in Vorschlag gebracht²⁸.

Die Funktion des $*\text{AgIO}_3$ -Indikators beim Endpunkt der Calciumbestimmung z.B. wird durch das folgende Gleichgewicht determiniert:



Die Gleichgewichtskonstante ist:

$$K_I = \frac{[\text{AgY}^{3-}][\text{Ca}^{2+}][\text{IO}_3^-]}{[\text{CaY}^{2-}]} = \frac{K'_{\text{AgY}} \cdot K'_S(\text{AgIO}_3)}{K_{\text{CaY}}},$$

darin ist

$$K_S(*\text{AgIO}_3) = [* \text{Ag}^+][\text{IO}_3^-] = 10^{-7.3}$$

$$K'_{\text{AgY}} = \frac{K_{\text{AgY}}}{a_{\text{Ag}(\text{OH})} a_{\text{Y}(\text{H})}} \quad \text{und} \quad K'_{\text{CaY}} = \frac{K_{\text{CaY}}}{a_{\text{Ca}(\text{OH})} a_{\text{Y}(\text{H})}}.$$

Werden die Werte von K'_{AgY} und K'_{CaY} bei $\text{pH} = 10$ in die Formel der Konstante K_I eingesetzt, so ergibt sich:

$$K_I \approx 10^{-10}.$$

Der berechnete Wert zeigt, daß bei $\text{pH} = 10$ die Verschiebung des Gleichgewichtes (3) in Richtung des oberen Pfeiles vernachlässigt werden kann und sich demzufolge der $*\text{AgIO}_3$ -Indikator bei der Titration mit ÄDTE so lange nicht in bemerkenswerter Menge löst, bis in der Lösung die zu titrierenden Ca^{2+} -Ionen vorliegen. Nach dem Endpunkt hat man es mit der folgenden Reaktion zu tun:



deren Gleichgewichtskonstante die folgende ist:

$$K_{II} = \frac{[* \text{AgY}^{3-}][\text{IO}_3^-]}{[\text{Y}^{4-}]} K_S \cdot K'_{\text{AgY}}.$$

Wird in diese Gleichung der dem Wort $\text{pH} = 10$ entsprechende Wert von K'_{AgY} eingesetzt, so ergibt sich

$$K_{II} \approx 1,$$

was bedeutet, daß sich das Gleichgewicht (4) bei $\text{pH} = 10$ vollständig in Richtung des oberen Pfeiles verschiebt, d.h. der $*\text{AgIO}_3$ -Niederschlag löst sich im Überschuß der ÄDTE vollständig auf.

Um den zur Funktion des Indikators günstigsten pH -Wert zu bestimmen und um feststellen zu können, wie dieser Wert durch die Konzentration der Meßlösung beeinflusst wird, haben wir das scheinbare Löslichkeitsprodukt des $*\text{AgIO}_3$ in verschiedenen konzentrierten ÄDTE-Lösungen als Funktion des pH -Wertes berechnet.

$$K'_S(\text{AgIO}_3) = 10^{-7,3} \alpha_{\text{Ag}(\text{Y})} \cdot \alpha_{\text{IO}_3(\text{H})},$$

worin

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{Y})} = 1 + [\text{Y}] \cdot K_{\text{AgY}} = 1 + \left(\frac{[\text{Y}]}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}} \right) \cdot K_{\text{AgY}}$$

ist.

Die Berechnung wurde für $[\text{Y}'] = 10^{-2}$ -, 10^{-3} - und 10^{-4} -molare ÄDTE-Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. 5.

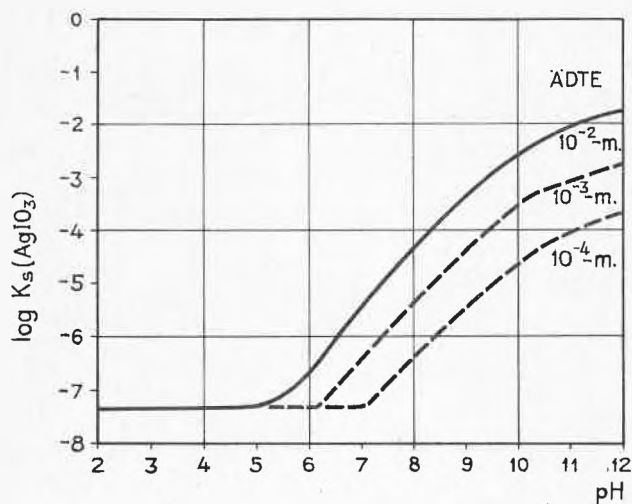


Abb. 5. Scheinbares Löslichkeitsprodukt des Silberjodatlösung in ÄDTE als Funktion des pH-Wertes

Unter Anwendung des soeben umrissenen Prinzips haben SPITZY und seine Mitarbeiter²⁹ die radiokomplexometrische Mikrotitration von Magnesium, Nickel, Zink, Kupfer und Blei, unter Anwendung von festem Silberjodat als Indikator, ausgearbeitet. MÜLLER hat eine schnelle, vereinfachte Variante des radiokomplexometrischen Verfahrens beschrieben und mit dessen Hilfe die Bestimmung von Kupfer, Nickel, Blei und Zink sowie der Wasserhärte durchgeführt³⁰.

Wird der feste Indikator nicht für sich, als Suspension, sondern auf einem geeigneten Träger fixiert angewandt, so daß dieser von der Lösung dauernd durchspült werden kann, so ist die Phasentrennung nach jeder Zugabe der Titrierflüssigkeit durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht nötig.

Wir haben gefunden, daß chromatographisches Filtrierpapier einen vorzüglichen Träger für den Niederschlag liefert, wenn dieser vorher zwischen den Fasern des Papiers ausgefällt wurde. Man gelangt so zu sogenannten Niederschlagsmembranen, die sich zur radiometrischen Endpunktanzeige als geeignet erwiesen haben³¹.

Zur Herstellung der Niederschlagsmembranen haben wir Filterpapierstücke von 5×7 cm Größe zurechtgeschnitten, diese auf ein Glasrohr mit Schliff aufgewickelt und auf diesem mit zwei schmalen Gummiringen fixiert. Das Glasrohr wurde nun in einen mit 0,1-molarer

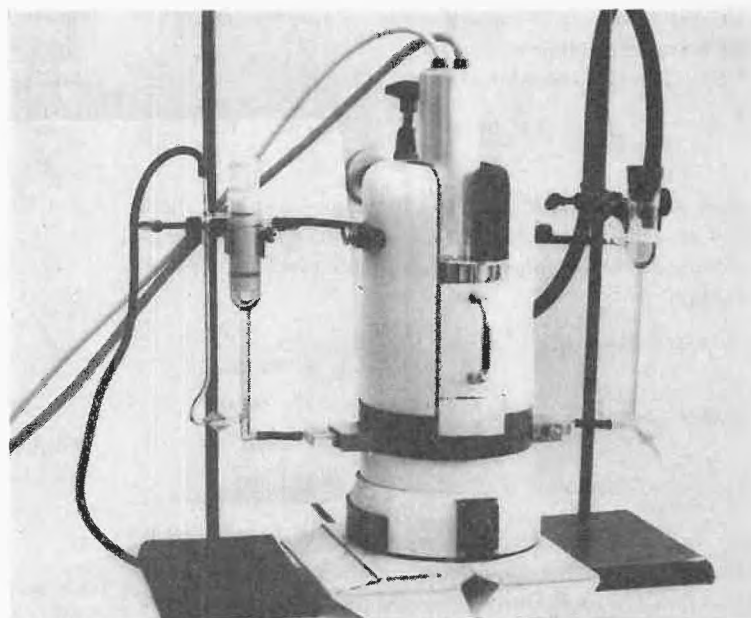
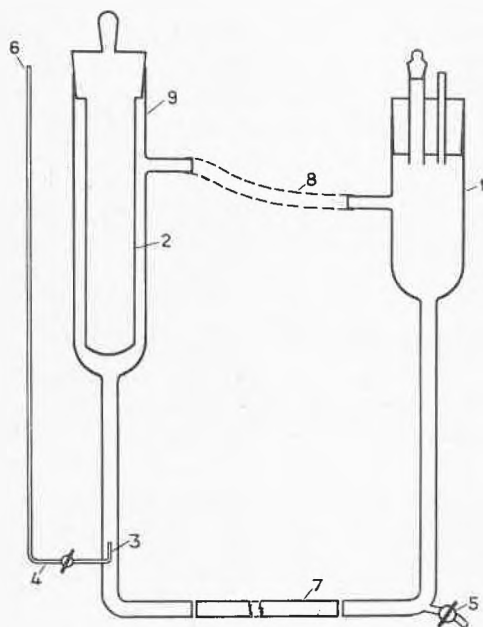


Abb. 6. Radiometrische Titriervorrichtung mit Niederschlagsmembran. 1 Titriergesäß, 2 Membranhaltergefäß, 3 Zirkulationsdüse, 4 Lufteinleitungsrohr, 5 Abfluß, 6 Lufteinleitung, 7 unter dem Szintillatorkristall hindurchführende Röhre, 8 Kunststoffverbindungsrohre, 9 Membranhalterröhre

Aus Abb. 5 geht hervor, daß sich das Löslichkeitsprodukt beim gewählten pH-Wert von 10 in allen drei ÄDTE-Konzentrationen um mehrere Größenordnungen ändert.

²⁹ A. ILLASZEWICZ, K. MÜLLER und H. SPITZY, *Microchem. J.* 10 (1966) 1.

³⁰ K. MÜLLER, *Anal. Chim. Acta* 35 (1966) 162.

³¹ T. BRAUN und J. TÖLGYESSY, *Talanta* 11 (1964) 1543.

$^{110\text{m}}\text{AgNO}_3$ -Lösung gefüllten Glaszylinder getaucht und das Papier so mit der Lösung gut durchtränkt. Nach Herausnehmen aus dem Zylinder und Abtropfenlassen in die Lösung wurde die Röhre in einen 0,1-molare KIO_3 -Lösung enthaltenden Zylinder getaucht. Zwischen den Fasern des Papiers bildete sich dabei der weiße $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Niederschlag. Nach etwa zweistündigem Stehen nahmen wir die Röhre heraus und spülten mehrmals mit destilliertem Wasser. Dann wurde die Röhre mit der Membran in der auf Abb. 6 gezeigten Titriervorrichtung verwendet.

Die in den Apparat gebrachte $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Membran wurde in wäßriger Lösung mit 0,01-m. ÄDTE-Lösung titriert. Nach Zugabe der ÄDTE-Lösung ließen wir die Flüssigkeit etwa 30 Sekunden strömen und bestimmten dann die Aktivität; diese nahm mit der Menge der zugegebenen ÄDTE-Lösung linear zu. Die Auflösung der $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Membran in ÄDTE-Lösung spielte sich ebenso ab wie die der $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Suspension. Wird der Einschlagzähler durch einen Impulszahlintegrator ersetzt, so kann die Vorrichtung bei kontinuierlicher ÄDTE-Dosierung als automatischer Titrator arbeiten.

SPITZY und seine Mitarbeiter²⁹ haben – gleichfalls unter Anwendung der Silberjodat-Niederschlagsmembran – den auf Abb. 7 gezeigten radiometrischen Mikrotitrator konstruiert. Diese Vorrichtung arbeitet vollautomatisch und registriert während des Titriervorganges die ganze Titrationskurve.

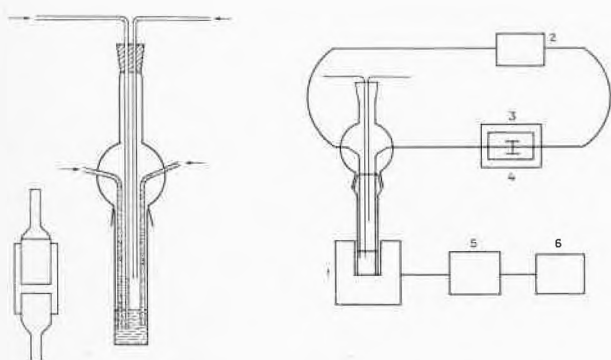
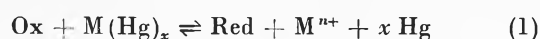


Abb. 7. Automatischer radiometrischer Titrator²⁹. 1 Sztillatorkristall, 2 Pumpe, 3 Membranhaltergefaß, 4 Bleischirm, 5 Ratemeter, 6 Registrator

2. Anwendung flüssiger radioaktiver Amalgame

In der analytischen Chemie werden flüssige Amalgame bereits seit ziemlich langer Zeit für Reduktion angewandt. Den Ablauf der Reduktion mit einem Amalgam veranschaulicht die folgende Reaktion:



Ox bedeutet hier irgendein gelöstes Ion in höherer Oxydationsstufe oder einen organischen Stoff mit reduzierbarer funktioneller Gruppe, $\text{M}(\text{Hg})_x$ ist das flüssige

Amalgam des Metalls M, Red ist die aus Ox gebildete Komponente und M^{n+} ist das aus dem Amalgam nach Reaktion mit Ox entstandene Metallion.

Zur Bestimmung der Komponente Ox eröffnen sich auf Grund der Reaktion (1) mehrere Möglichkeiten.

Man kann z. B. die Konzentration von M im Amalgam vor und nach der Reduktion bestimmen, dies ist aber ziemlich umständlich.

Eine andere Möglichkeit liegt in der Bestimmung der Komponente Red. So können z. B. durch Titration mit oxydierender Meßlösung nach Reduktion Eisen (III), Zinn (IV), Molybdän (VI), Chromat und zahlreiche andere Ionen bestimmt werden. Bestimmungsmethoden dieser Art haben japanische Autoren (SOMEYA, KIKUCHI³², NAKAZONO³³) beschrieben.

Die dritte Möglichkeit ist die Bestimmung des gebildeten Metallions M^{n+} , auf die erstmalig TANANAEV und DEVITASHVILI aufmerksam gemacht haben³⁴. Sie reduzierten Fe^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Pb^{2+} , Ag^+ und andere Ionen mit flüssigem Zinn (II)-Amalgam. Wird das zu bestimmende Ion auf die Wertigkeit 0 reduziert, so können die in äquivalenter Menge frei gewordenen Sn^{2+} -Ionen mit Kaliumbichromat-Meßlösung titriert werden. Wenn das betreffende Ion nur auf eine niedrigere Oxydationsstufe reduziert wird, so kann man beide Ionen oxydimetrisch titrieren.

Für die nachträgliche oxydimetrische Bestimmung bietet nur die Reduktion mit Zinn-Amalgam eine Möglichkeit. Die aus Zn-, Bi- und Cd-Amalgam gebildeten Ionen können auch komplexometrisch bestimmt werden³⁵.

Im Zuge des Studiums dieser Arbeiten kamen wir auf den Gedanken, bei den Reduktionsbestimmungen mit Amalgam das amalgamierte Metall mit seinem radioaktiven Isotop zu markieren.

Es eröffneten sich zwei Anwendungsmöglichkeiten:

1. Die unmittelbare radiometrische Bestimmung anorganischer oder organischer Oxydationsmittel, zu der die zu bestimmende Komponente mit dem radioaktiven Amalgam geschüttelt und darauf die Radioaktivität der Lösung oder aber des Amalgams gemessen wird.

2. Die Verwendung des Amalgams als einen in einer anderen Phase vorliegenden Indikator zur Titration reduzierender Stoffe mit oxydierenden Meßlösungen. Wird eine reduzierende Komponente in Gegenwart von radioaktivem Amalgam mit einer oxydierenden Meßlösung titriert und wird das Redoxpaar so gewählt, daß das Titriermittel zuerst die zu bestimmende reduzierende Komponente und erst nach deren Verbrauch das Amalgam oxydiert, so spielen die in der Lösung erscheinenden radioaktiven Metallionen die Rolle des Endpunktindikators.

³² W. I. STEPHEN, *Ind. Chem.* 31 (1953) 79, 128, 169.

³³ E. BRENNKE, *Neuere Maßanalytische Methoden*, Verlag Enke, Stuttgart 1936, S. 180.

³⁴ I. TANANAEV und E. DEVITASHVILI, *Z. Anal. Chem.* 107 (1936) 175.

³⁵ W. G. SCRIBNER und CH. N. REILLEY, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1452.

Während der Titration hat also die Radioaktivität der Lösung einen konstant niedrigen Wert und beginnt dann proportional mit der Zugabe der Meßlösung anzusteigen.

Als Beispiel sei hierzu die Titration der Ascorbinsäure mit Eisen(III)-chlorid-Meßlösung erwähnt. Als Indikator verwendeten wir hier radioaktives Zink- oder Cadmiumamalgam.

Während der Zugabe der Eisen(III)-chlorid-Meßlösung besteht zwischen der Aktivität der infolge der Oxydation des Amalgams gebildeten $^{65}\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und dem Volumen der Meßlösung ein linearer Zusammenhang. Liegt jedoch in der Prüflösung auch eine reduzierende Komponente vor, die mit dem Eisen(III)-chlorid gleichfalls reagiert, so wird sich zuerst diese Reaktion abspielen, wobei die Radioaktivität der wäßrigen Lösung konstant bleibt. Ist die reduzierende Komponente verbraucht, so werden infolge der Reaktion des Zinkamalgams mit dem Überschuß der Eisen(III)-Ionen

$^{64}\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Freiheit gesetzt, und die Aktivität der Lösung beginnt mit dem Eisen(III)-chlorid proportional anzusteigen.

3. Anwendung markierter Metalle

SPITZY und Mitarbeiter²⁸ haben zur radiometrischen Endpunktanzeige von Redoxreaktionen die Anwendung radioaktiver Metalle vorgeschlagen. Die oxydierende Meßlösung reagiert während der Titration zuerst mit dem zu bestimmenden Reduktionsmittel, und nach dessen Verbrauch oxydiert sie das angewandte Metall. Demzufolge erscheinen in der Lösung aktive Metallionen, und der Anstieg der Aktivität zeigt auf der Titrationskurve den Endpunkt an.

Die genannten Autoren haben z.B. in Gegenwart eines ($^{110\text{m}}\text{Ag}$ enthaltenden) aktivierten Silberdrahtnetzes arsenige Säure bzw. Eisen(II)-Ionen mit Ceriumsulfat titriert.

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*

La phénylalanine précurseur de la phénylacétaldéhyde dans l'arome de thé noir*

Summary

The reaction of C^{14} -labeled phenylalanine with a black tea extract liberates C^{14} -phenylacetaldehyde. The latter was purified by gas chromatography and identified as dinitrophenylhydrazone by thin layer chromatography and autoradiography. Phenylacetaldehyde, a known constituent of tea aroma, appears therefore to derive from free phenylalanine as its precursor.

Selon BOKUCHAVA et POPOV¹, les acides aminés jouent un rôle important dans la production de l'arome de thé noir; en réagissant avec les polyphénols, ils donnent naissance à des aldéhydes par une réaction de désamination oxydative. C'est ainsi que la phénylalanine en réagissant avec les polyphénols du thé, libère une odeur de rose.

Récemment, MAYURANATHAN² a contesté ces résultats: la réaction des polyphénols du thé avec l'acide aspartique ou avec la phénylalanine ne libère aucune odeur caractéristique, de plus, selon les conditions,

98,8% à 100% de l'acide aminé sont récupérés après la réaction.

Or, la phénylacétaldéhyde a été identifiée par YAMANISHI³ et VIANI⁴ comme étant un constituant du thé noir. Nous avons voulu vérifier si la phénylalanine était le précurseur de cette phénylacétaldéhyde, en faisant réagir un extrait de thé avec la phénylalanine 3C^{14} . Après réaction, nous avons pu séparer par chromatographie en phase gazeuse de la phénylacétaldéhyde radioactive que nous avons identifiée sous forme de dinitrophénylhydrazone par chromatographie sur couche mince suivie d'une autoradiographie. Les rendements sont faibles: 0,4%.

Partie expérimentale

Préparation des extraits de thé

Les extraits de thé utilisés ont été obtenus par extraction à l'eau chaude de feuilles fraîches fermentées. Après centrifuga-

¹ M. A. BOKUCHAVA et V. R. POPOV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* 99 (1954) 145.

² P. S. MAYURANATHAN et K. K. GOPLAN, *J. Food Sci. Techn.* 2 (1965) 1-3.

* Reçu le 6 décembre 1966.

³ T. YAMANISHI, A. KOBAYASHI, H. SATO, A. OHMURA et H. NAKAMURA, *Agr. Biol. Chem.* 29 (1965) 1016.

⁴ R. VIANI, F. MUGGLER-CHAVAN, L. VUATAZ, D. REYMOND et R. H. EGLI, *Chimia* 20 (1966) 28-9.

tion, les substances volatiles ont été éliminées par passage sur Dowex 50 $\times$ 16 (forme H⁺), en présence de 40% d'éthanol pour maintenir la solution limpide. Le pH initial a été restauré par addition d'une solution de KOH, puis l'extrait a été concentré sous vide et lyophilisé.

Réaction de la phénylalanine avec un extrait de thé

La phénylalanine (0,1 g) dissoute dans 50 ml de tampon phosphate ajusté à pH 5,5 est chauffée 10 min à 95°C en présence de 0,1 g de matière solide d'un extrait de thé préparé selon la technique décrite plus haut. Puis 25 ml sont distillés. Le distillat est extrait 5 fois par 2 ml de chlorure de méthylène. Après séchage sur Na₂SO₄ et concentration, une partie de la solution est injectée dans une colonne de chromatographie en phase gazeuse (longueur 5 m; diamètre 0,4 cm) contenant de l'UCON-LB-550-X sur Embacel (60–100 mesh) sous un débit d'azote de 40 ml/mn et à une température de 150°C. Le pic de phénylacétaldéhyde est évalué par planimétrie et comparé avec une solution standard de phénylacétaldéhyde; rendement: 0,4%.

Réaction de la phénylalanine 3C¹⁴ avec un extrait de thé

20 microcuries de DL phénylalanine 3C¹⁴ fraîchement purifiée par électrophorèse sur papier à pH 2,4 ont été dissous dans le tampon avec 1 g de (L) phénylalanine. Cette solution a ensuite été traitée comme précédemment. Le distillat, dont l'activité correspondait à 0,8% de la radioactivité mise en jeu, a été extrait au chlorure de méthylène; cet extrait a alors été purifié par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne préparative de 0,8 cm de diamètre contenant du chromosorb W chargé de 20% de succinate de diéthylène glycol, sous un débit d'hélium de 150 ml/mn et à une température de 150°C. Le pic correspondant à la position de la phénylacétaldéhyde a été récupéré et transformé en dinitrophénylhydrazone par réaction avec une solution chlorhydrique de dinitrophénylhydrazine.

Identification de la dinitrophénylhydrazone de la phénylacétaldéhyde C¹⁴

Le produit de la réaction de la dinitrophénylhydrazine avec le pic présumé de phénylacétaldéhyde C¹⁴ a été mis en chromato-

graphie bidimensionnelle sur couche mince de gel de silice et d'amidon (Macherey, Nagel Co.). Il émigre à la même vitesse que les témoins latéraux de la dinitrophénylhydrazone de la phénylacétaldéhyde, dans les deux solvants suivants:

1^{re} dimension: Tétrachlorure de Carbone/hexane/acétate d'éthyle: 100:20:15

2^e dimension: Benzène

L'autoradiographie de la plaque, faite avec un film Kodirex pour radiographie a révélé que cette dinitrophénylhydrazone était radioactive.

La quantité de phénylalanine libre dans le thé se situant, selon BHATIA⁵, aux environs de 120 mg pour 100 g de matière sèche, devrait libérer dans nos conditions de travail entre 4 et 5 microgrammes de phénylacétaldéhyde par gramme de thé. Or, des essais au laboratoire ont montré qu'il gramme de thé contenait à peu près 1 microgramme de phénylacétaldéhyde. En tenant compte du fait que le thé perd une notable proportion de ses substances volatiles pendant le séchage, ces deux valeurs théoriques et expérimentales dont les ordres de grandeur sont comparables, semblant confirmer que le processus de synthèse de la phénylacétaldéhyde se fait bien à partir de la phénylalanine libre du thé, comme on a pu le prouver à l'aide de la phénylalanine marquée au Carbone 14.

Etant donné les faibles rendements, l'on comprend pour quelles raisons MAYURANATHAN² n'a pas pu mettre en évidence cette réaction par un simple dosage d'acide aminé.

P. A. FINOT, F. MUGGLER-CHAVAN et L. VUATAZ

Laboratoire de Recherche des Produits Nestlé, Vevey

⁵ I. S. BHATIA et S. B. DEB, *J. Sci. Food Agr.* 16 (1965) 759–69.

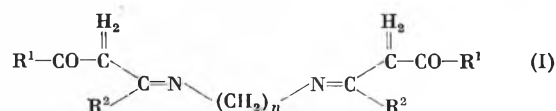
Substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone*

Summary

The Schiff bases obtained by condensation of 2 mol. acetyl- or benzoylacetone with 1 mol. ethylenediamine and its homologues have been coupled with various diazonium-salts to yield new bishydrazo-(bisazo-) dyes. A study on the chelation-behaviour of these dyes with Cu(II)-, Ni(II)- and Co(II)- and their ring-closure to bistriazoliums salts in presence of Cu(II)-Cl₂ and N-bromosuccinimide is reported.

Bei unseren Versuchen über substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone¹ wurden die nach bekannten Verfahren²

hergestellten zum Teil unbekannten Schiff'schen Basen der allgemeinen Formel I



R¹ = CH₃, C₆H₅

R² = CH₃

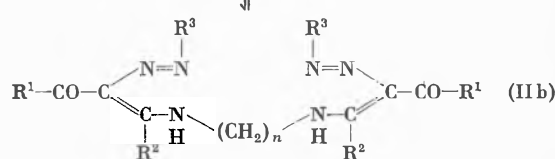
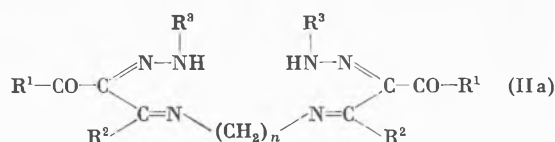
n = 2, 3, 4, 5, 6

mit diazotierten Aminen bei pH 5 bis 7 zu bisher nicht beschriebenen Bishydrazofarbstoffen des Typs IIa bzw. Bisazofarbstoffen IIb umgesetzt:

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 29. Oktober 1966.

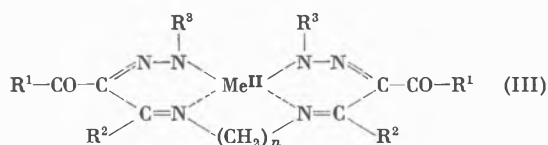
¹ B. HIRSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 690 (1965) 33.

² A. COMBES und C. COMBES, *C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* 108 (1889) 1252; *Bull. Soc. Chim. France* [3], 7 (1892) 788; E. BENARY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 60 (1927) 1835; GERALD O. DUDEK und RICHARD H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2099; PAUL J. MCCARTHY, RICHARD J. HOVEY, KEIHEI UENO und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5820; RICHARD J. HOVEY, JOHN J. O'CONNELL und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3189.



$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
 $\text{R}^3 = \text{Aryl, substituiertes Aryl}$
 $n = 2, 3, 4, 5, 6$

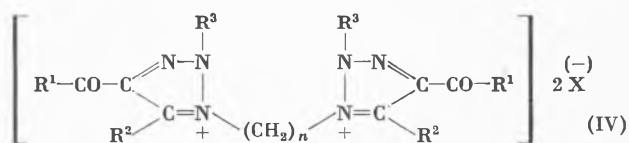
Diese lassen sich in alkoholischer Lösung oder in Mischungen von Alkohol/Dimethylformamid gelöst mit in Äthanol gelösten Cu(II)-, Ni(II)- und Co(II)-Salzen vielfach in Gegenwart einer schwachen Base, allerdings nur wenn in II, $n = 2, 3, 4$, zu 1 : 1-Metallkomplexverbindungen III



$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu(II), Ni(II) Co(II)}$

umsetzen. Dabei bilden sich aus II, wenn $n = 4$ die Kupferkomplexe nur bei Verwendung von basischem Kupferacetat.

Bei der Umsetzung von II, wo $n = 5, 6$, werden mit oben genannten Metallsalzen keine Komplexverbindungen erhalten, wohl aber lassen sich aus II, wo $n = 4, 5, 6$ mit Cu(II)-chlorid in organischem Medium Bistriazoliumsalze – analog einer früher bei Formazylverbindungen gefundenen Reaktion³ – vielfach in Form ihrer Perchlorate in guter Ausbeute isolieren:



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ wie in II
 $n = 4, 5, 6$

$(-)$
 $\text{X} = \text{ClO}_4$

Die Struktur von IV läßt sich beweisen durch Oxydation von II, $n = 4, 5, 6$ mit Bromsuccinimid⁴, wobei in ihren analytischen und spektroskopischen Eigenschaften identische Produkte entstehen. Aus II, $n = 2, 3$ lassen sich mit Bromsuccinimid ebenfalls Bis-triazoliumsalze vom Typ IV synthetisieren.

BODO HIRSCH und J. AJIT SINGH

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden

³ B. HIRSCH und E.-A. JAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 99.

⁴ B. HIRSCH und E. FÖRSTER, *Naturwiss.* 50 (1963) 374.

Rekristallisation eines feinteiligen Zinkoxids im Elektronenstrahl*

Summary

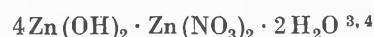
In a previous publication the decomposition of crystalline zinc hydroxides in the electron microscope has been described. While ZnO formed from these hydroxides in the electron beam keeps its texture until sublimation, the zinc oxide produced from zinc hydroxide nitrate $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ recrystallizes when further exposed to the electron beam. The texture of the primary decomposition product changes into a single crystal diffraction pattern and the broadening of the reflections disappears. The c -axis of the recrystallized zinc oxide lies parallel to the electron beam and the diffraction pattern shows reflections of the kind $(h0 \cdot o)$ and $(hk \cdot o)$.

In einer früheren Arbeit^{1, 2} haben wir am Beispiel der kristallinen Modifikationen des Zinkhydroxids gezeigt, daß bei der Zersetzung thermisch labiler Verbindungen unter den Bedingungen des Elektronenmikroskops sehr feinkristalline und hochorientierte Produkte entstehen, im Falle der Zersetzung von Zinkhydroxid somit ein Zinkoxid der Kristallitgröße von etwa 50 Å.

¹ R. GIOVANELLI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *J. Microscopie* 4 (1965) 711.

² R. GIOVANELLI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1971.

Neuere Versuche an Zinkhydroxidnitrat



haben nun erstmals einen Fall von nachträglicher Rekristallisation des Zersetzungsprodukts gezeigt. Während die aus Zinkhydroxiden im Elektronenmikroskop entstandenen Zinkoxide ihre Orientierung bis zum Sublimationspunkt trotz höchstmöglicher Strahlenbelastung nicht verändern (nur die Reflexe werden zufolge der Kristallitvergrößerung schärfer), zeigt das Texturdiagramm des aus Zinkhydroxidnitrat entstandenen Zinkoxids bei etwas erhöhter Strahlenbelastung eine offenkundige Umordnung (Rekristallisation) an.

In Abb. 1 ist das Texturdiagramm des zunächst im Strahl gebildeten Zinkoxids wiedergegeben, mit verbreiterten Reflexen, die auf Kristallite kleiner als 50 bis 100 Å Durchmesser schließen lassen.

Abb. 2 zeigt das Elektronenbeugungsdiagramm desselben Kristalls nach beendeter Rekristallisation. Die

* Eingegangen am 19. Dezember 1966.

³ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 14 (1933) 427.

⁴ W. FEITKNECHT, *Essays in Coordination Chemistry*, Birkhäuser, Basel 1966, S. 84–93.

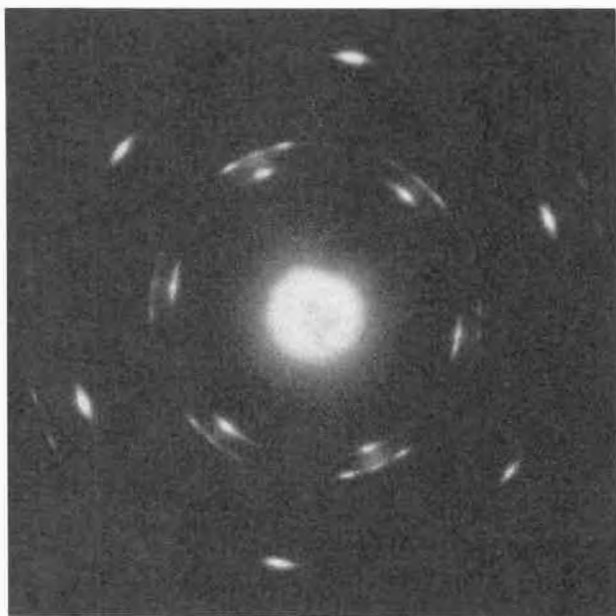


Abb. 1. Texturdiagramm des ZnO unmittelbar nach der Zersetzung des Zinkhydroxidnitrats im Elektronenmikroskop

Reflexe sind nunmehr völlig scharf; die Kristallite sind demnach größer geworden, wie das auch die hier nicht wiedergegebene Abbildung des pseudomorphen Kristalls bezeugt. Während das Zinkoxid vor der Umordnung eine komplizierte Mehrfachtextur aufweist, liegt nach der Umordnung nur noch die Orientierung c parallel dem Elektronenstrahl vor. Da die Reflexe keine periphere Ausdehnung zeigen, ist die Orientierung derart perfekt, daß wohl fast von einem Einkristall gesprochen werden darf.



Abb. 2. Elektronenbeugungsdiagramm desselben Kristalls nach Rekristallisation im Elektronenstrahl

Eine ausführlichere Publikation über die Zersetzung dieses basischen Zinknitrats ist geplant.

Der Autor ist Professor H. R. OSWALD für die Bekanntgabe der Elementarzelle des Zinkhydroxidnitrats zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANELLI

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Werder-Medaille. Der Stiftungsrat der Prof.-J.-Werder-Stiftung hat beschlossen, die Werder-Medaille für die Jahre 1964 und 1965 an Dr. DAVID STÜSSI, Bern, und Dr. PIERRE BOURGEAUD, La Tour-de-Peilz, zu verleihen. Das Ziel der 1941 gegründeten Stiftung ist die Ehrung von Personen, die auf dem Gebiet der Volksernährung tätig sind und sich um deren Verbesserung bemühen. Dr. STÜSSI erhielt Medaille und Preis 1964 für seine langjährige Tätigkeit bei der Lebensmittelkontrolle und seine wissenschaftlichen Arbeiten über die Förderung der Qualität von Milch und Milchprodukten. Dr. BOURGEAUD wurde die Medaille 1965 für seine Bemühungen um die Vereinheitlichung der europäischen Lebensmittelgesetzgebung verliehen.

Die tschechoslowakische Gesellschaft für Chemie bei der tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften verlieh Prof. Dr. LEOPOLD RUZICKA, emeritiertem Ordinarius für organische Chemie an der ETH, und Prof. Dr. VLADIMIR PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der ETH, eine Gedenkmedaille mit Diplom.

Dechema-Preis. Der Dechema-Preis 1965 der Max-Buchner-Forschungsfoundation in Höhe von DM 10000,- wurde PD Dr. HEINZ SPÄHN, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigs-

hafen am Rhein, zuerkannt für seine Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus der Schwingungsrißkorrosion. Damit wurden Wege gewiesen, diese besonders für das Betriebsverhalten chemischer Apparate gefährliche Erscheinung zu bekämpfen.

Friedrich-Wöhler-Preis. Dr. W. VOGEL, Professor für physikalische Chemie an der Universität Jena, wurde von der Chemischen Gesellschaft in der DDR mit dem Friedrich-Wöhler-Preis für physikalische Chemie ausgezeichnet.

Arnold-Eucken-Preis. Im Rahmen des Jahrestreffens 1966 der Verfahrens-Ingenieure wurde der Arnold-Eucken-Preis verliehen an PD Dr. E.-U. SCHLÜNDER, Göttingen, für seine Forschungen über Austauschvorgänge in strömenden Medien, und PD Dr. K. STEPHAN, Duisburg, für seine Untersuchungen und die dabei erreichten Fortschritte auf dem Gebiet der Wärmeübergangsvorgänge.

Eine Ciba-Medaille für die British Biochemical Society. Einem Wunsch der British Biochemical Society Folge leistend, Männer und Frauen, die sich durch ihre Arbeiten um die Biochemie verdient gemacht haben, in besonderer Weise zu ehren, hat die Ciba Laboratories Limited, Horsham, eine Medaille

gestiftet. Diese Gesellschaft, die den pharmazeutischen Zweig der Ciba-Chemiegruppe in Großbritannien bildet, ist selbst auf dem Gebiet der biochemischen Forschung tätig. Die in Silber geprägte Medaille trägt auf der einen Seite das Bildnis von FRIEDRICH MIESCHER (1844–1895), einstmals Professor für Physiologie an der Universität Basel. Diese Ciba-Medaille wurde erstmals vergeben, und zwar an Dr. J. W. CORNFORTH und Dr. G. POPJAK. Die Empfänger referierten anlässlich der Preisverteilung über grundlegende Probleme der Stereochemie und der Biosynthese.

Universität Basel. PD Dr. HANS GÜNTHER SEILER wurde mit einem Lehrauftrag für spezielle Probleme der anorganisch-analytischen Chemie betraut.

Universität Bern. Prof. Dr. URS HOCHSTRASSER wurde zum Honorarprofessor für angewandte Mathematik, mit Berücksichtigung der mathematischen Methoden der Reaktortheorie, ernannt.

Universität Genf. PD Dr. BERNARD LEVRAT wurde zum Lehrbeauftragten für wissenschaftliche Programmierung ernannt.

Universität Neuenburg. Dr. BERNARD KÜBLER wurde als Ordinarius für Mineralogie gewählt.

Universität Zürich. Prof. Dr. H. GROSS, Assistenzprofessor an der ETH Zürich, wurde zum ordentlichen Professor für Mathematik gewählt und Prof. Dr. H. KELLER, Extraordinarius für Mathematik, wurde zum Ordinarius befördert.

† Prof. Arthur Fath. In Lausanne ist im Alter von 85 Jahren Professor ARTHUR FATH gestorben. Der Verstorbene wurde 1928 als Nachfolger von L. PELET nach Lausanne berufen und war zuerst als Lehrbeauftragter und dann als Professor für industrielle Chemie an der ÉPUL und an der Universität Lausanne tätig.

Schenkung. Die Firma Sandoz, Basel, hat zusammen mit der Firma Biochemie Kundl in Tirol aus Anlaß der 600-Jahr-Feier der Universität Wien deren Medizinischen Fakultät eine Stiftung zukommen lassen. Die Fakultät hat ihrerseits beschlossen, den Stiftungsbetrag von einer Million Schilling für die Jahre 1967 bis 1969 der Medizinischen Universitätsklinik zum Ausbau einer Abteilung für klinische Pharmakologie zuzuerkennen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 26. Januar: Prof. Dr. J. W. BREITENBACH (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien), Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen. – 9. Februar: Dr. R. ROMETSCH (Generaldirektor, Eurochemic, Mol, Belgien), Zur Chemie und Technologie der Isolierung radioaktiver Elemente und ihre Verwendung als unabhängige Energiequellen.

Berner Chemische Gesellschaft. 27. Januar: Prof. Dr. J. D. DUNNITZ (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Die Konformation der mittleren Ringe. – 10. Februar: Prof. Dr. H. L. SCHLÄFER (Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main), Zur Frage der Lumineszenz bei Übergangsmetallverbindungen.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 18. Januar: Prof. Dr. K. RUEDENBERG (Chemistry Department, Iowa State University, Ames, USA), Wo halten sich die Elektronen in Molekeln auf? – 25. Januar: Prof. Dr. W. KIRMSE (Institut für Organische Chemie der Universität Marburg), Thema noch offen. – 8. Februar: Prof. Dr. T. GÄUMANN (Institut de Chimie Physique, Université de Lausanne), H/D-Isotopie-Effekte in der Strahlungschemie.

Société chimique de Genève. 20 janvier: Prof. Dr. P. LERCH (Institut de Radiophysique Appliquée de l'Université de Lausanne), Sur les réactions de synthèse des phosphates basiques de calcium, comme base d'une étude physico-chimique de la calcification. – 10 février: Dr. ERNST FRIEDHEIM, titre à fixer.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 18. Januar: Prof. Dr. A. RASSAT (Grenoble), Développements récents dans l'étude des radicaux stables. – 1. Februar: Prof. Dr. H. GRISEBACH (Freiburg im Breisgau), Neue Untersuchungen zur Biosynthese der Flavonoide. – 15. Februar: Prof. Dr. A. CHAPIRO (CNRS, Bellevue, France), Les polymérisations à l'état solide.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich. 9. Februar: Direktor Dr. WILHELM GRAULICH (Farbenfabriken Bayer AG, Dormagen/Niederrhein), Von der Kohle zur Petrochemie – technische und wirtschaftliche Auswirkungen.

Metallurgisches Kolloquium der ETH, Zürich. 18. Januar: Direktor Dr. Ing. M. WAHLSTER (Hattingen), Die Wasserstoff-

bewegung zwischen Gasphase, Metall und Schlacke bei metallurgischen Prozessen (16.15 Uhr im Maschinenlaboratorium der ETH, Hörsaal IV).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 19. Januar: Dr. P. SCHMID (Ciba Photochemie AG, Fribourg), Beiträge zur farbmetrischen Beurteilung von Bildfarbstoffen für Dreikanal-Farbproduktionsmaterialien. – 2. Februar: Dr. K. ROSENHAUER (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig), Vergleich von Prüfmethode für photographische Linsen. – 16. Februar: Dr. M. POLKE (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), Zum Entlademechanismus aufgeladener elektrophotographischer Schichten durch Belichtung.

Fortbildungskurs über Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln. Die Eidgenössische Technische Hochschule veranstaltet unter Mitwirkung der Agrotechnologen-Vereinigung und des Schweizerischen Verbandes der Ingenieur-Agronomen einen Fortbildungskurs mit dem Thema «Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln». Der Kurs findet am 4. und 5. April 1967 an der ETH in Zürich statt und umfaßt 12 Vorträge. Das Programm ist zu beziehen beim Praktikantenamt der ETH, Leonhardstraße 33, 8006 Zürich, Telephon (051) 32 62 11, intern 2087.

EUCHEM-Konferenz über die Natur der Wasserstoffbrückenbildung. In der Zeit vom 16. bis 21. April 1967 findet auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland) eine EUCHEM-Konferenz über die Natur der Wasserstoffbrückenbildung statt. Folgende Unterthemen werden behandelt: Strukturbestimmung mit Röntgen- und Neutronenstrahlen; Analyse von Kern- und Elektronen-Resonanzspektren; Quantenchemische Berechnungen; Absorptionsspektroskopie, namentlich im fernen IR. Vorsitzender ist Prof. Dr. E. LIPPERT, Technische Universität Berlin. Vorläufige Anmeldeunterlagen können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main, angefordert werden.

Regelung in der Verfahrenstechnik. Das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 30. Januar bis 4. Februar 1967 in Frankfurt am Main einen Lehrgang über «Regelung in der Verfahrenstechnik». Der Lehrgang wendet sich an Ingenieure, Chemiker und Physiker, die auf dem Gebiet der Regelung in der Verfahrenstechnik entwickelnd, planend

oder im Betrieb tätig sind. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

12. Deutsche Kunststofftagung. Die 12. Deutsche Kunststofftagung wird vom 12. bis 14. April 1967 in München durchgeführt. Das Vortragsprogramm umfaßt sechs Themenkreise, die jeweils in einem Plenarvortrag und einer Fachsitzung behandelt werden. Programm und Unterlagen für die Anmeldung können bei der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, D-6 Frankfurt am Main, angefordert werden.

Macromolécules hélicoïdales en solution. Die 17. Jahresversammlung der Société de Chimie Physique steht unter dem obengenannten Thema. Sie findet vom 2. bis 6. Mai 1967 in Paris statt. Näheres ist zu erfahren beim Secrétaire Général, Professeur GUY EMSCHWILLER, Société de Chimie Physique, rue Vauquelin 10, Paris 5^e (Frankreich).

Reaktionen von Sauerstoff mit organischen Verbindungen. Das Stanford Research Institute veranstaltet vom 28. August bis 1. September 1967 ein internationales Symposium mit dem Titel «Reactions of Oxygen with Organic Compounds». Im einzelnen sind folgende Themen vorgesehen: Homogene Oxidationen über freie Radikale; Heterogene Oxidationen; Andere Oxidationen; Oxidation von Polymeren; Thermochemie der Oxidationen; Angewandte Probleme. Anmeldungen sind bis zum 1. Februar 1967 an Dr. THEODORE MILL, Stanford Research Institute, Menlo Park, California 94025 (USA), zu richten.

1. Internationaler Kongreß über Heterozyklische Chemie. Dieser Kongreß findet vom 12. bis 15. Juni 1967 an der University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, statt. Anmeldungen von Beiträgen können noch bis spätestens 1. Februar 1967 an Professor J. L. RIEBSOMER, Department of Chemistry, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico 87106 (USA), gerichtet werden.

XXI. IUPAC-Kongress. Der XXI. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie wird vom 4. bis 10. September 1967 in Prag zur Durchführung gelangen. Die folgenden Gebiete wurden als Hauptthemen gewählt: Automation in der analytischen Chemie. Toxikologie. Chemie von Nukleinsäurekomponenten. Interessenten können das zweite Zirkular über diesen Kongreß mit allen nötigen Angaben anfordern beim Organisationskomitee, XXI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, P.O.B. 139, Dejvice, Praha 6 (Czechoslovakia).

Deutscher Ingenieurtag 1967. Der Deutsche Ingenieurtag 1967 wird vom 20. bis 22. September 1967 in Düsseldorf stattfinden. Der wissenschaftliche Beirat des VDI hat das Thema «Technik und Gesellschaft» festgelegt. Es sollen die Wechselwirkungen

zwischen technischer Entwicklung, Bildung, Ausbildung und gesellschaftlicher Ordnung behandelt werden. Für die Schlußsitzung sind Vorträge über «Die Bedeutung von Wissenschaft und Technik für Staat und Wirtschaft» und «Der technische Fortschritt als Antrieb der wirtschaftlichen Entwicklung» vorgesehen. Näheres ist zu erfahren beim Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 10 250, D-4 Düsseldorf 10.

Internationale Massenspektrometrie-Konferenz. Eine internationale Massenspektrometrie-Konferenz wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Fachgruppe Analytische Chemie) organisiert und soll vom 25. bis 29. September 1967 in Westberlin stattfinden. Anfragen über diesen Kongreß sind zu richten an die Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Internationaler Elektronik-Kongreß. Für diesen, vom 25. bis 27. September 1967 in Toronto (Kanada) stattfindenden Kongreß können bis zum 15. März 1967 Beiträge angemeldet werden. Die Anmeldung soll Name und Institut oder Firma, Telefonnummer und eine hundert Worte umfassende Inhaltsangabe des Referates enthalten und ist zu richten an Dr. RUDI DE BUDA, Technical Program Chairman, International Electronics Conference, 1819 Yonge Street, Toronto 7 (Canada).

Automatischer Dokumentationsdienst der Euratom. Das Centre d'Information et de Documentation (CID) der Euratom hat das erste automatische Dokumentationssystem für technisch-wissenschaftliche Informationen auf dem Gebiet der Kernenergie eröffnet. Mehr als 400 000 Beiträge wurden verarbeitet, denen sich jährlich ungefähr 100 000 neue zugesellen werden. Auf Verlangen können innert Rekordzeit alle Angaben über ein bestimmtes Sachgebiet herausgegriffen und dem Fragesteller eine Photokopie der Zusammenfassungen dieser Dokumente zugestellt werden. Nach einer Versuchsperiode soll dieser Dokumentationsdienst den Wissenschaftlern und Industriellen der angeschlossenen Länder und später auch Interessenten anderer Länder zur Verfügung gestellt werden.

Neue Anlagen der Union Carbide. Anlässlich des Symposiums über Normalparaffine vom 16. November 1966 in Manchester, gab Union Carbide die Unterzeichnung eines Vertrages für einen IsoSiv-Prozess mit der Erdölwerke Frisia AG in Emden (Westdeutschland) bekannt. Die Anlage wird die Benzinqualität durch Erhöhen der Oktanzahl verbessern, ebenso die Sensitivität des «Naphtha Feed Stock». Eine zusätzliche Eigenschaft dieser Anlage ist die Erzeugung von sehr reinen Normalparaffinen im Bereich von C₅ zu C₇, welche an interessierte Käufer abgegeben werden können. Die Anlage wird Mitte 1967 zu arbeiten beginnen. Ferner kündigte Union Carbide den Bau von zwei Riesenanlagen für Äthylen und Äthylenoxyd im chemischen Werk der Firma in Texas City (USA) an.

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

**Bericht über die Tätigkeit
des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
im Jahre 1966**

Die Aktivität der leitenden Organe unseres Verbandes konzentrierte sich auf die Vorbereitungen für die 3. Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Auto-

matik in der Chemie vom 17. bis 22. Oktober 1966 und das damit verbundene 1. Schweizerische Treffen für Chemie in Basel. Wenn der Schweizerische Chemiker-Verband auch Veranstalter der Messe ist, liegt doch die Hauptlast der Arbeit beim Organisator, der Schweizer Mustermesse. Diese nationale Organisation feierte im gleichen Jahr ihr 50jähriges Bestehen. Sie veranstaltete außerdem eine große Zahl von Fachmessen,

wobei die «Nuclex 66» (erste Internationale Fachmesse mit Fachtagungen für die kerntechnische Industrie) fünf Wochen vor und die «Surface 1966» (Internationale Fachmesse mit Fachtagungen für die Oberflächenbehandlung) vier Wochen nach der ILMAC ohne Zweifel in verschiedenen Richtungen unsere Veranstaltung beeinflussen. Die Überlastung der Organe der Muba war unverkennbar, und die Sorgfalt der Vorbereitung und Durchführung machte da und dort einer Routine und Gleichschaltung Platz, die nicht immer erfreulich war. Dennoch darf die Fachmesse als voller Erfolg bezeichnet werden. Sie wies gegenüber der ILMAC 1962 eine gesunde Weiterentwicklung auf (Vergrößerung der Ausstellungsfläche von 17000 auf 25000 m²). Aussteller wie Besucher waren im großen und ganzen zufrieden, jene stimmten denn auch mit großer Mehrheit für die Weiterführung der ILMAC-Messen. Leider war es bis zur Abfassung dieses Berichtes nicht möglich, den Zeitpunkt der 4. ILMAC festzulegen.

Der erste Versuch, eine Reihe schweizerischer Gesellschaften in ganz unverbindlicher Form zu einem Treffen zusammenzuschließen, darf ebenfalls als gelungen bezeichnet werden. Die Angehörigen des Patronatskreises genossen wesentliche Vergünstigungen für den Besuch der Vortragsreihen und damit auch der Messe. Den an den Vortragszyklen teilnehmenden Gesellschaften blieb nur die Aufstellung ihres Programms, während alle organisatorischen und administrativen Vorkehren durch den SChV besorgt wurden. Das Interesse an den Vorträgen war naturgemäß etwas unterschiedlich, darf aber im allgemeinen als sehr gut bezeichnet werden. Gesamthaft haben gegen 1000 Interessenten einzelne Vorträge besucht. Es war in der Berichtsperiode nicht mehr möglich, im Patronatskomitee über eine Weiterführung der Institution des Schweizerischen Treffens für Chemie zu beraten. Der Erfolg des ersten Treffens dürfte aber bestimmt dazu aufmuntern, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen.

Unserem Aufnahmegesuch in das Schweizerische Komitee für Chemie wurde stattgegeben. Die Aufgabe dieses Komitees besteht darin, Fragen, die für reine und angewandte Chemie in der Schweiz von Bedeutung sind, zu prüfen und dazu Stellung zu nehmen. Es bildet das Bindeglied zwischen den Mitgliedsgesellschaften und der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC). Dem Schweizerischen Komitee für Chemie gehörten schon an:

- die Schweizerische Chemische Gesellschaft,
- die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie,
- die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie,
- die Schweizerische Gesellschaft für Biochemie,
- die Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie.

Arbeitstagungen

Neben unserem Beitrag am Schweizerischen Treffen für Chemie an der ILMAC (siehe *Chimia* 20 [1966] 344) behandelten wir an der Wintertagung anlässlich der ordentlichen Generalversammlung vom 5. Februar 1966 in Bern das Thema «August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie» (siehe *Chimia* 19 [1965] 593). Alle Vorträge, um deren Zusammenstellung sich unsere wissenschaftliche Kommission unter dem Vorsitz von Prof. Dr. E. GROB, Universität Bern, verdient gemacht hat, stießen auf regstes Interesse. Es darf noch nachgetragen werden, daß unsere Vortragsreihe an der ILMAC ein voller Erfolg war. Sie brachte die kleine Überraschung, daß Prof. Dr. K. BIEMANN (Cambridge, Mass.) seinen angekündigten Vortrag «Problems and Progress on High Resolution Mass Spectrometry» in untadeligem Deutsch hielt. Die besondere Form von Vortrag und Demonstration zum Thema «Kombinierter Einsatz spektroskopischer Methoden in der Strukturaufklärung organischer Verbindun-

gen» durch Prof. Dr. W. SIMON (ETH, Zürich) und seine Mitarbeiter wurde stark beachtet und gelobt.

Mitgliederbewegungen 1966

Mitgliederbestand am 1. Januar 1966	1138
Eintritte	48
Austritte	43
Gestorben	2
Gestrichen	9
	54
Abnahme	6
Bestand am 1. Januar 1967	1132

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

- ROLF EICHELE, Chemiker, Münchenstein
- E. HANHART, Chemiker, Rüschlikon

Gesellschaftliches

Das Jahresessen nach der Generalversammlung vom 5. Februar 1966 im grünen Saal des Kursaaes in Bern fand im üblichen Rahmen statt. Es wäre nach wie vor zu wünschen, daß diese gesellschaftlichen Anlässe etwas besser besucht würden, bieten sie doch in bester Form Gelegenheit zu persönlicher Kontaktnahme mit den Referenten und unter den Mitgliedern. Erstmals konnte, wenn auch bei bescheidener Beteiligung, ein Damenprogramm in Form einer Besichtigung einiger besonderer Schönheiten der Stadt Bern durchgeführt werden.

Der Aufmarsch am Bankett der ILMAC war sehr erfreulich. Zu unserem großen Bedauern wurden recht viele, namentlich jüngere Jahrgänge dadurch enttäuscht, daß die Routiniers der Muba, ohne Rücksicht auf die Meinung der Beteiligten, schon vor Mitternacht die Läden herunter ließen. War es ein Mangel an «Soigner les détails» unsererseits? Jedenfalls bitten wir die Enttäuschten um Entschuldigung.

Auswärtiges

Bedingt durch das Treffen anlässlich der ILMAC war der Verkehr mit befreundeten schweizerischen Gesellschaften recht rege und in jeder Beziehung erfreulich. Der SChV war an der von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft veranstalteten Werner-Feier in der Universität und im Kongreßhaus in Zürich am 3. September 1966 unter den Geladenen. Ein Vertreter wohnte, ebenfalls auf Einladung hin, am 24. Mai 1966 der Eröffnungsfeier der Raffinerie in Cressier bei. – Die beiden Europäischen Föderationen hielten erstmals nach den neuen Satzungen ihre Vollversammlungen ab, diejenige für Chemie-Ingenieur-Wesen am 15. Juni 1966 in London und diejenige für Korrosion am 22. November in Basel.

Schlußbetrachtung

Diejenigen, die dazu bestimmt sind, am Karren zu ziehen, haben für 1966 ein vollgerütteltes Maß an Arbeit hinter sich. Ihnen gebührt vorab Dank. Aber auch alle diejenigen, die sich im stillen für unsern Verband und seine Bestrebungen, nicht zuletzt auch für die Ausgestaltung unserer Monatsschrift *Chimia*, einsetzen, seien in meine Dankesbezeugung eingeschlossen.

Lüthi

Bericht des Sekretariates über das Jahr 1966

Arbeitsmarktlage

Gegenüber den Vorjahren ließen sich keine Änderungen der Lage auf dem Arbeitsmarkt für Chemiker in der Schweiz beobachten. Für den einzigen uns noch als arbeitslos bekannten

Schweizer Chemiker des SChV konnte durch unser Sekretariat eine Stelle gefunden werden.

Da die Leistungen der Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung mangels Bedürfnis unserer Mitglieder in keinem tragbaren Verhältnis zu den Beitragskosten steht, nimmt der Vorstand in Aussicht, auf den statutarisch nächsten Termin, d. h. auf Ende 1967, aus der STS auszutreten.

Diverses

Die seit dem Inkrafttreten des revidierten Bundesgesetzes über die Berufsbildung vom 20. September 1963 noch ungelöst verbliebene Frage des eidgenössisch anerkannten Berufstitels für die schweizerischen Technikums-Chemiker hat im Berichtsjahr durch eine Verfügung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes betreffend den Titel für die Absolventen der Ausbildungsrichtung «Chemie» der höheren technischen Lehranstalten vom 3. Mai 1966 ihre Beantwortung gefunden, welche am 1. Juni 1966 in Kraft getreten ist; sie bestimmt in Artikel 1:

«Wer die Abschlußprüfung an einer vom Bund anerkannten höheren technischen Lehranstalt in der Ausbildungsrichtung Chemie bestanden hat, ist berechtigt, sich ‚Chemiker HTL‘ zu nennen und diese Bezeichnung öffentlich zu führen.»

Das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit hat in einem erläuternden Zirkularschreiben vom 21. Juni 1966 dazu u. a. noch folgendes mitgeteilt:

«Das Departement kam nach Abwägung aller Pro und Contra zum Schluß, daß der ‚Chemiker HTL‘ einen für alle interessierten Kreise tragbaren Kompromiß darstellt. Da im Laufe der Beratungen über Artikel 46 des Berufsbildungsgesetzes ein Begehren, das Wort ‚diplomiert‘ in den Titel aufzunehmen (dipl. Ingenieur-Techniker HTL), abgelehnt worden war, mußte diesbezüglich auch bei den Chemikern eine gewisse Zurückhaltung beobachtet werden, auch wenn diese sich bis jetzt soweit unbestritten ‚dipl. Chemiker‘ nannten. Da die höheren technischen Lehranstalten den Absolventen aller Ausbildungsrichtungen eine als ‚Diplom‘ bezeichnete Urkunde abgeben, könnte es dem einzelnen Absolventen übrigens wohl kaum verwehrt werden, sich als ‚dipl. Chemiker HTL‘ zu bezeichnen.»

Am Aufgabenbereich des Sekretariates SChV hat sich im Berichtsjahr nichts wesentlich verändert. Neben den zahlreichen administrativen Arbeiten, mit welchen das Sekretariat wie immer das ganze Jahr hindurch beschäftigt ist, ergaben sich für den Sekretär SChV im Berichtsjahr besondere Beanspruchungen im Zusammenhang mit der Vorbereitung des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie. Erneut wurden auch Anstrengungen zur Belebung der Mitgliederwerbung unternommen. Bei der großen Publizität, welche die Veranstaltungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes seit Jahren nicht nur in der Fachpresse, sondern auch in der Tagespresse erwecken, und dem großen Besuch, den sie auch aus Kreisen der Nichtmitglieder verzeichnen können, wäre allerdings eine spontanere und wesentlich lebhaftere Anmeldung zur Mitgliedschaft zu erwarten. Die Mitglieder des SChV könnten durch persönliche Hinweise bei ihren Kollegen die Mitgliederwerbung ihres Verbandes in wirksamer Weise unterstützen und fördern. Die notwendigen Unterlagen, wie Statuten, Merkblatt über die Mitgliedschaft im SChV und Beitrittserklärung, können mit Postkarte oder telefonisch jederzeit beim Sekretariat, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Tel. (051) 3290 69, bestellt werden.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1966

Der Gesamtumfang des Jahrganges 1966 liegt mit 454 Seiten unter dem des letzten Jahres (602), bei dem eine besonders umfangreiche Festschrift eingeschlossen war. Die Seitenzahl ist aber um etwa 10% höher als 1964. Es kamen total 76 (82)

wissenschaftliche Artikel zum Abdruck, nämlich 31 (36) Übersichtsartikel und 45 (46) Kurze Mitteilungen. Die Sprachanteile waren: deutsch 54 (66), französisch 10 (8), englisch 12 (8). Von den deutschen und französischen Arbeiten waren die meisten mit englischen Zusammenfassungen versehen. Es soll in Zukunft zur Regel werden, daß mindestens die kurzen Originalmitteilungen solche «Summaries» enthalten. 29 (34) Arbeiten stammten von ausländischen Autoren. Unsere Bemühungen, möglichst vollständig über die Vortragstätigkeit in den chemischen Gesellschaften der Schweizer Universitätsstädte zu berichten, haben den Abdruck von 32 (35) Autoreferaten von Einzelvorträgen ermöglicht. Außerdem wurde über die Tagungen folgender Gesellschaften durch Publikation von Autoreferaten berichtet: Schweizerische Chemische Gesellschaft (2 Tagungen), Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische Gesellschaft für Motortreibstoffe und Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik.

Der *Chimia* sind über den Zeitschriftenfonds des Verbandes auch für 1966 wieder namhafte Beiträge zugegangen, ohne die die Zeitschrift nicht in diesem Umfange hätte herausgebracht werden können. Den Gönnerfirmen (Ciba AG, J. R. Geigy AG, Sandoz AG, Mosse-Annoncen AG, Lonza AG, Gebrüder Sulzer AG, Dr. A. Wander AG, Alusuisse) sei auch an dieser Stelle durch Verbandsleitung und Redaktion Dank ausgesprochen. Zusätzliche finanzielle Hilfe aus Basel ermöglichte ferner, das überdimensionierte, Professor WIZINGER gewidmete Septemberteft herauszubringen.

Dem Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, das uns wieder mit großer Regelmäßigkeit monatlich die wertvollen Angaben für die Rubrik «Wirtschaft» vermittelt hat, gebührt unser Dank.

Der Verlag Sauerländer AG, Aarau, hat Druck und Gestaltung in der gewohnten und sorgfältigen Weise ausgeführt. Der Redaktor dankt Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern, besonders Herrn Steinmann, für ihre Einsatzfreudigkeit bei der gemeinsamen Aufgabe.

Frau THERESE BUSER hat auch im vergangenen Jahr das Redaktionssekretariat betreut und selbständig den Chronik- und Informationsteil zusammengestellt. Ihre zuverlässige, kundige und speditiv Mitarbeit hat die ganz besondere Anerkennung des Redaktors.

Die Redaktionskommission hat den Verlust ihres Mitgliedes Prof. Dr. E. BRANDENBERGER zu beklagen, der am 5. September, ein halbes Jahr nach seinem 60. Geburtstag, gestorben ist (siehe *Chimia* 20 [1966] 54 und 365). H. Nitschmann

Neue Mitglieder

Aerograph AG, Postfach, 4002 Basel
Bittmann Carl, Petersgraben 33, Postfach, 4000 Basel 3
Gertsch M. & Co. AG, Abteilung Kunststoffe, Zehntenhausstrasse 15, 8046 Zürich
Lorétan Roland, dipl. Chemiker, Badstrasse 33, 5200 Brugg
Miele AG, Hohlstrasse 612, 8048 Zürich
Novaindustrie AG, Postfach, 4002 Basel
Nußbaum R. & Co. AG, 4600 Olten 1
Sigrist-Photometer AG, Zweierstrasse 129, 8003 Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Samstag, den 4. Februar 1967, in Burgdorf

Generalversammlung

Aula des Gsteighofschulhauses, Pestalozzistraße 1, Burgdorf
10.15 Uhr

- Traktanden: 1. Protokoll der Generalversammlung 1966 (siehe *Chimia* 20 [1966] 183)
2. Berichte des Präsidenten, des Sekretariates und über die *Chimia* (siehe Seite 31 ff.)
3. Rechnungsablage
4. Budget und Jahresbeitrag 1967
5. Tätigkeit 1967 und Ausblick auf 1968
6. Verschiedenes

Wintertagung

Aula des Gsteighofschulhauses

Thema: **Probleme der Ernährung**

Nach Auffassung kompetenter Wissenschaftler und Forscher wird das Ernährungsproblem in nicht allzu ferner Zeit zum Weltproblem erster Ordnung werden. Das Thema unserer Wintertagung dürfte damit besonders aktuell sein.

- 11.00 Uhr P. HOHL, Sektionschef Eidgenössisches Volkswirtschaftsdepartement, Sekretär des Schweizerischen Nationalkomitees der FAO: *Welternährung – Weltbewährung*
14.00 Uhr Filmvorführung *Nourriture des Hommes*
(der Film wird uns in freundlicher Weise von der Firma Nestlé S. A. zur Verfügung gestellt)
15.00 Uhr Prof. Dr. O. HÖGL, Präsident des Codex Alimentarius: *Ist eine Nährwertverbesserung unserer heutigen Nahrung notwendig und möglich?*
16.30 Uhr Dr. A. FIECHTER, Mikrobiologisches Institut, ETH Zürich: *Mikrobiologische Eiweißgewinnung*

Jahresessen

- 18.30 Uhr Apéritif im Hotel «Stadthaus», Kirchbühl, Burgdorf
19.00 Uhr Jahresessen mit Damen im großen Saal des Hotels «Stadthaus»

Wir erwarten zum Jahresessen mit Damen gerne eine große Beteiligung. Es kann im Hotel «Stadthaus» oder im Hotel «Touring Bernerhof» beim Bahnhof übernachtet werden. Es fahren aber um 23.30 Uhr ab Burgdorf noch Schnellzüge in den beiden Hauptrichtungen.

Unsere Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit näheren Angaben insbesondere auch über das Damenprogramm. Die Anmeldungen sind bis spätestens 23. Januar 1967 abzusenden.

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

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Seminarvortrag vom 28. September 1966

A. PETERLIN (Triangle Research Institute, Durham, North Carolina, U.S.A.), *Molecular Mechanism of Plastic Deformation of Polyethylene*

Studies of single crystal deformation explain the small and wide angle X-ray observations of the cold drawing of polyethylene, particularly the effects in the necking zone where the original spherulitic structure is transformed into a highly aligned fiber structure. Whole blocks of folded chains are broken out of the original crystals which have already undergone a substantial deformation by chain tilting and slip, and incorporated in the new fiber structure.^{1,2} In variance with drawing of single crystals the plastic deformation of bulk

samples adjusts the long period of folded chain blocks to the temperature of drawing so that the obtained value is a function of the latter, but very nearly independent of the long period of the sample before drawing.

The amorphous regions of the drawn polyethylene contain a great many highly strained tie molecules with a lower entropy and heat content than in a completely relaxed super cooled liquid. Melting experiments³ yield the heat content reduction which is a consequence of more extended chain conformation (intramolecular energy) and of closer chain packing (intermolecular energy). The entropy and enthalpy reduction explains the drastic decrease of sorption and diffusion of solvents first observed in wide line NMR experiment.⁴ Annealing lets the sample relax and return to thermodynamic equilibrium nearly instantaneously. The heat content, the diffusion and

¹ A. PETERLIN, P. INGRAM and H. KIHIO, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 294.

² R. CORNELIUSSEN and A. PETERLIN, *Makromol. Chem.* (in press).

³ A. PETERLIN and G. MEINEL, *J. Polymer Sci. B3* (1965) 783; *J. Appl. Physics* 36 (1965) 3028; *Appl. Polymer Sci. Symp.* 2 (1966) 85–100.

⁴ A. PETERLIN and H. G. OLF, *J. Polymer Sci. A2*, 4 (1966) 587–98.

sorption resume the values of the undrawn bulk material. The long period grows to the value which one would obtain if the original drawing were performed at the temperature of annealing.

Summarized by the author

Summarized by the author

Chemische Institute der Universität Bern

Kolloquium vom 4. Oktober 1966

A. PETERLIN and J. HOLBROOK ELWELL (Triangle Research, Institute, Durham, North Carolina, U.S.A.), *Dielectric Constant of Rolled Polyvinylidene Fluoride*

The contribution of dipole orientation to dielectric constant is markedly affected by rolling.^{1,2} The intensity of the γ peak (dielectric constant ϵ' and the absorption ϵ'') is increased and the maximum shifted slightly to higher temperatures and frequencies, e.g., from 0°C to 5°C at 100 kc/s. The shift is much larger with the β peak, e.g., from 50°C to 70°C at 21.5 c/s. Its intensity, however, is reduced by rolling. Also the plateau in ϵ' which is very conspicuous at 100 kc/s in undrawn sample is completely missing in drawn material. Long before the maximum of the β peak is reached annealing effects irreversibly change the sample. With annealing the values of the dielectric constant ϵ' decrease and gradually approach those of the unrolled material. The observed effects can be explained by a substantial orientation of chains in the roll plane which is perpendicular to the applied electric field. The contribution of dipole orientation to dielectric polarization is increased by 50% at the axis of dipole rotation, i.e., the polymer chain in the case of polyvinylidene fluoride, is perpendicular to the field instead of being at random. Such an orientation increases the average contribution of dipoles in crystal defects to polarization as observed in the γ peak. Stronger interaction between partially aligned chains hampers the orientation of larger chain segments and hence reduces the β peak characteristic for the dipoles in the amorphous component and shifts it to higher temperatures.

¹ A. PETERLIN and J. HOLBROOK, *Kolloid-Z.* 203 (1965) 68.

² A. PETERLIN and J. HOLBROOK ELWELL, *J. Material Sci.* (in press).

Summarized by the author

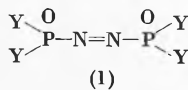
Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Sitzung vom 26. Oktober 1966

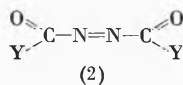
HANS BOCK (Institut für Anorganische Chemie der Universität München, zur Zeit Gast am Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich), *Untersuchungen über d-Orbital-Effekte in anorganischen Phosphor/Stickstoff- π -Systemen*¹

π -Elektronen-Systeme, an denen Substituenten mit unbesetzten d -Orbitalen beteiligt sind, zeigen vielfach überraschende physikalische und chemische Eigenschaften. Die Untersuchungen an Phosphor/Stickstoff-Verbindungen ergaben:

In den violetten Azo-diphosphorsäure-Derivaten (1) sind die farbbedingenden intensitätsschwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge relativ zu denen der entsprechenden Kohlenstoff-Azo-Verbindungen (2) bis zu $7000\text{ cm}^{-1} = 20\text{ kcal/Mol}$ langwellig verschoben:



(1)



(2)

$$(Y = OR): v_{max}^{n \rightarrow \pi^*} = 18\,000\text{ cm}^{-1} \quad v_{max}^{n \rightarrow \pi^*} = 24\,700\text{ cm}^{-1}$$

¹ Vorgetragen am 26. Oktober 1966 vor der Société Vaudoise des Sciences Naturelles in Lausanne.

Aus dem zum Teil im nachstehenden PLATT-Diagramm zusammengestellten spektroskopischen Vergleichsmaterial ist zu entnehmen², daß sich die Einflüsse von Substituentengruppen XY auf den N=N-Chromophor durch spezifische Absorptionsinkremente beschreiben lassen: So liegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima ungleich substituierter Azo-Verbindungen A—N=N—B bezüglich Anregungsenergie wie Intensität stets zwischen denen der gleich substituierten Azo-Verbindungen A—N=N—A und B—N=N—B.

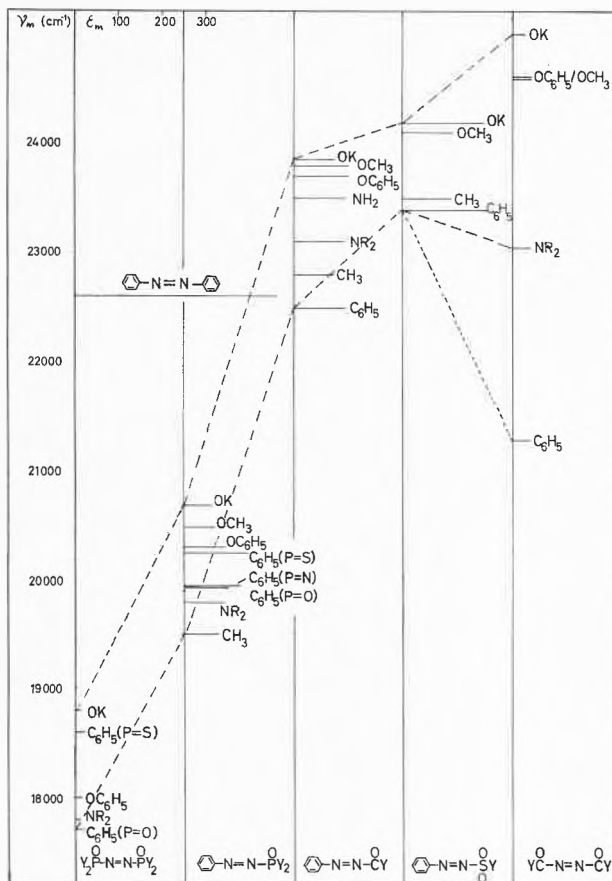
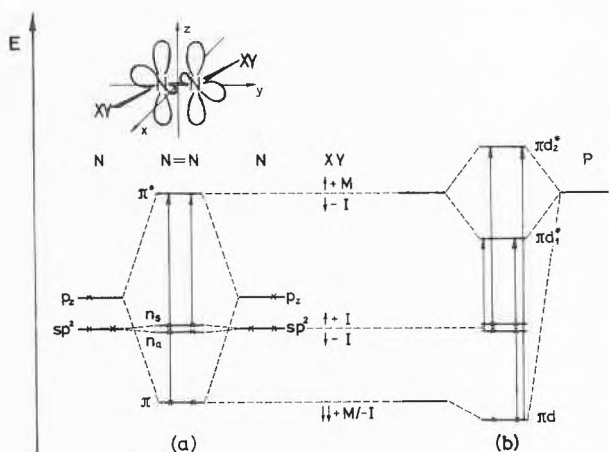
Abb. 1. $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima von Azo- und Phenylazo-Verbindungen

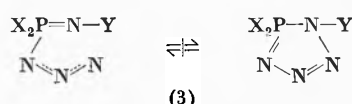
Abb. 2. MO-Schema der Substituenten-Effekte in Azo-Verbindungen

² H. BOCK, E. BALTIM, J. KRONER und G. RUDOLPH, *Angew. Chem.* 77 (1965) 469, internat. Edit. 4 (1965) 457. Vgl. auch *Chem. Ber.* 94 (1961) 1457, 98 (1965) 2054, 2273, 2844 und 99 (1966) 2039.

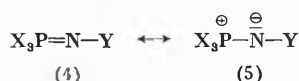
Qualitative Abschätzungen und HÜCKEL-MO-Rechnungen ergeben Anhaltspunkte für den Umfang der induktiven und konjugativen Substituenten-Effekte auf die einzelnen N=N-Molekülorbitale; im Falle der Phosphor-Azo-Verbindungen könnte eine zusätzliche d/π^* -Wechselwirkung die über diesen Bereich hinausgehende Erniedrigung der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie erklären.

Die diskutierten Substituenten-Effekte besitzen allgemeinere Bedeutung, da die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anderer Chromophore wie C=O, C=S oder N=O in prinzipiell gleicher Weise beeinflusst werden. Des weiteren belegen die IR- und UV-Daten eine Konjugations-Sperrwirkung durch Phosphor (+5) der Koordinationszahl 4; das π -Elektronen-System der Phosphor-Azo-Verbindungen (1) besteht demzufolge nur aus den 4 Atomen P=N=N-P.

Während in den Verbindungsklassen (1) und (2) eine Vielfalt von Reaktionen an der N=N(p/p) $_{\pi}$ -Doppelbindung ablaufen³, sind Additionen an die P=N(d/n) $_{\pi}$ -Doppelbindung bislang nicht schlüssig nachgewiesen worden. Selbst bei konstanter Koordinationszahl 4 am Phosphor ist z.B. kein phosphoranalogenes Imidazid/Tetrazol-Gleichgewicht (3) zu beobachten⁴:



Allgemein läßt sich der PN-Bindungscharakter entsprechend der Resonanz-Formulierung



anhand von Effekten der Substituenten X und Y auf die PN-Valenzschwingungsfrequenz diskutieren, welche zunächst

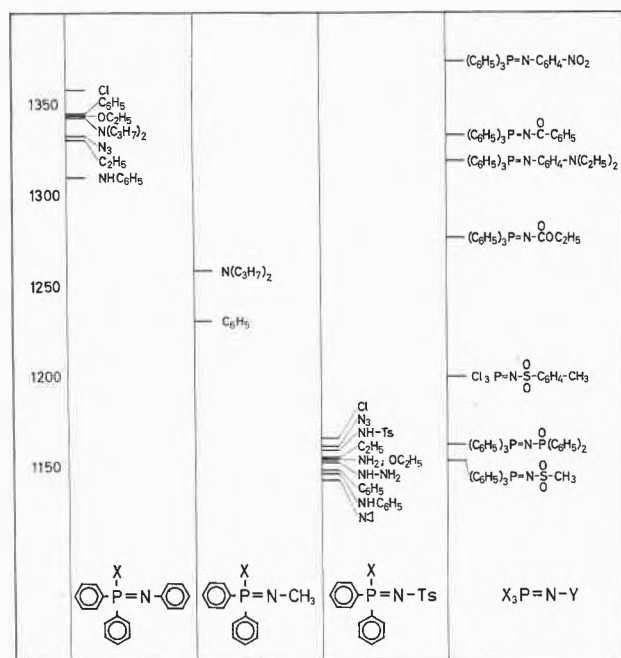


Abb. 3. P=N-Valenzschwingungsfrequenzen von Phosphazenen (Ts = SO₂-C₆H₄-CH₃)

³ H. BOCK und E. KINZEL, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁴ H. BOCK und W. WIEGRÄBE, *Chem. Ber.* 99 (1966) 377, 1068. Vgl. auch *Angew. Chem.* 74 (1962) 327, internat. Edit. 1 (1962) 265 sowie 75 (1963) 789, internat. Edit. 2 (1963) 484.

mittels ¹⁵N-Isotopenmarkierung ($\Delta\nu_{\text{P}^{15}\text{N}} = -16$ bis -23 cm⁻¹) eindeutig zugeordnet wurde⁵.

Wie ersichtlich, überwiegen die Einflüsse der stickstoffständigen Substituenten Y, die mit steigender -M- und -I-Wirkung die PN-Valenzschwingungsfrequenz entgegen der Erwartung erhöhen⁶. Wie weit sich eine solche Bindungsverstärkung in (5) auf eine «d-Orbital-Kontraktion» infolge der positiven Partialladung am Phosphor zurückführen läßt, soll ein Vergleich der von Phosphonium- (PR₃⁺) sowie von Silyl-Gruppen (SiR₃) auf gleiche π -Elektronen-Systeme ausgeübten d-Orbital-Effekte zeigen.

⁵ W. WIEGRÄBE, H. BOCK und W. LÜTTKE, *Chem. Ber.* 99 (1966) 3737.

⁶ H. BOCK und W. WIEGRÄBE, *Chem. Ber.*, im Druck.

Autoreferat

Gemeinschaftstagung SVCC/SVF

Textile Labortechnik

29. Oktober 1966

Unter dem Begriff «Textile Labortechnik» wurden vier Referate gehalten, welche die Aufgaben, die Probleme und die Organisation von Laboratorien in der Textilveredlungsindustrie umschrieben und aufzeigten:

M. JANKOWSKI (Basel), *Aufgaben und technische Probleme des Labors in der Textilveredlungsindustrie*

Die Bedeutung des Labors in der Textilveredlungsindustrie ist in den letzten zwanzig Jahren erheblich gestiegen. Der Aufgabenbereich ist vielfältig und umfaßt beispielsweise

- Arbeiten für den Einkauf
- Arbeiten zu Gunsten der Hilfsbetriebe
- Arbeiten zu Gunsten der Produktionsbetriebe
- Arbeiten für die Verkaufsabteilung.

Bei der Einrichtung eines Labors muß diesen Erfordernissen entsprochen werden. Statistische Erhebungen und Berücksichtigung von Erfahrungswerten bilden die Grundlage für die Grobplanung. Für die Detailanrichtungen muß das Angebot an Apparaten und Maschinen gründlich studiert und ausgewählt werden. Nicht zu vergessen sind auch Hilfsmittel, die zur rationelleren Bewältigung bei Routineprüfungen eingesetzt werden können.

A. BÖSCH (Herisau), *Die Übertragbarkeit von Laborrezepten in den Produktionsbetrieb*

Verschiedene Zusammenhänge und Bedingungen beeinflussen die Übertragbarkeit von Rezepturen. Am Beispiel der Lohnveredlung hat der Referent alle wichtigen Blickpunkte aufgezeigt: Unter Übertragbarkeit von Rezepturen wird deren Übernahme durch den Produktionsbetrieb ohne jegliche Änderung verstanden. Im Betrieb korrigierte oder abgeänderte Rezepte sind als Richtrezepte zu klassieren. Die Übertragbarkeit von Laborrezepten setzt eine zielbewußte Bearbeitung des Problems in verfahrenstechnischer und apparativer Hinsicht voraus. Die Einführung des Systemes der Übertragbarkeit wird dabei zweckmäßigerweise mit einem Verfahren begonnen.

H. HEUBERGER (Basel), *Prüfung von Farbechtheiten*

Die technischen Entwicklungen im Betrieb sind auf zuverlässige Prüfmethode angewiesen. Die Echtheitsprüfung ist ein wichtiger Bestandteil davon. Die Farbechtheitsprüfung zur Entwicklung des Standards ihrer Sortimente und zur Produkteüberwachung, in der Veredlungsindustrie dienen die Prüfungen zur Kontrolle der laufenden Produktion. Farbechtheitsnormen liegen, basierend auf den Empfehlungen der ISO (International Organization for

Standardization) und den Richtlinien der ECE (Europäische Convention für Echtheitsprüfungen), in vielen Industrieländern auf; in der Schweiz sind zur Zeit etwa 60 SNV-Normen im Sektor der Farbechtheitsprüfung aufgelegt. Neben den grundsätzlichen Fragen der Echtheitsprüfung (Möglichkeiten und Grenzen) wurden vom Referenten an einigen Beispielen neuere Prüftendenzen: kombinierte Prüfungen zur Imitation der Anforderungen bei der Herstellung (z. B. Buntbleiche) und im Gebrauch von Textilien (z. B. Mehrfachwäsche, Naß-Licht-Echtheit) aufgezeigt. Reproduzierbare Werte setzen die Einhaltung aller in den Normen vorgeschriebenen technischen Richtlinien voraus.

H. KÄGI (St. Gallen), *Physikalische Textilprüfungen*

Das Gebiet der physikalischen Textilprüfung umfaßt die Prüftechnik für Textilfasern in allen Verarbeitungsstadien, vom Rohmaterial bis zum Endprodukt. Das Referat beschränkt sich auf die Prüfmethode für Gewebe. Je nach Zweckbestimmung kann in bezug auf den Umfang der durchzuführenden Prüfungen unterschieden werden zwischen: Zollkontrollen, Warenkontrollen, Lieferungskontrollen, Abnahmekontrollen. Mechanische Textilprüfungen, wie Reißfestigkeit, Schiebefestigkeit, Scheuerfestigkeit, Berstfestigkeit, Weiterreißfestigkeit, stehen dabei im Vordergrund. Die Prüftechnik und die Anforderungen für die einzelnen Sparten sind ebenfalls in zahlreichen SNV-Normen festgelegt.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

10. November 1966

K. BECKER (Zentralabteilung Strahlenschutz der Kernforschungsanlage Jülich), *Film- und Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung*

Mit der steigenden Zahl von Personen, die besonders in den hochtechnisierten Ländern in Kernforschung und -technik, Medizin und Industrie, aber auch im militärischen und Zivilschutzbereich entweder durch beruflichen Umgang mit Quellen ionisierender Strahlung oder potentiell bei nuklearen Katastrophen einer Strahlengefährdung ausgesetzt sind, hat auch das Interesse an einfachen und zuverlässigen Personendosimetern in den letzten fünfundsiebenzig Jahren rapide zugenommen. Außer in der Personendosimetrie sind kompakte integrierende Detektoren auch für zahlreiche Spezialaufgaben, z. B. in der physikalischen, strahlenbiologischen und medizinischen Forschung von großer Bedeutung.

Das «klassische» Verfahren für die Routine-Personendosimetrie ist heute noch immer, wie schon zu Beginn des nuklearen Zeitalters, der photographische Film. Es sind erhebliche Anstrengungen unternommen worden, seine zahlreichen Nachteile als Dosimeter zu vermindern oder zu vermeiden: So kann z. B. die beträchtliche Energieabhängigkeit für Röntgen- und Gammastrahlung (die Emulsion ist für 50 keV Röntgenstrahlung 20- bis 50fach empfindlicher als für Gammastrahlung) durch moderne Metallfilterkombinationen oder durch Einbau organischer Szintillatoren in die Emulsion weitgehend kompensiert werden. Störende Umwelteinflüsse, insbesondere das Fading von Kernspuremulsionen, die über die Registrierung von Rückstoßprotonen zur Messung schneller Neutronen verwendet werden, lassen sich durch Einschweißen der Filme in Plastikfolien vermindern. Die zeitraubende und störungsanfällige Entwicklung und Auswertung kann z. B. durch Fixierentwickler vereinfacht und völlig automatisiert werden.

Trotzdem bleibt der Film mit zahlreichen empfindlichen Nachteilen für quantitative Messungen über lange Zeiträume hinweg behaftet, und neuere Analysen der Genauigkeit film-dosimetrischer Aussagen unter praxisnahen Bedingungen zeigen immer wieder beträchtliche mittlere und Einzelfehler, die

den statistischen, juristischen und medizinischen Wert der Methode in Frage stellen. Im militärischen und Zivilschutzbereich ist der photographische Film auch aus anderen Gründen (Lagerbarkeit, Naßentwicklung) grundsätzlich ungeeignet.

Deshalb traten seit etwa 1950 in zunehmendem Umfang nichtphotographische Festkörperdetektoren mit dem Film in Konkurrenz, die sich mit zunehmender technischer Ausreifung in den letzten Jahren hinsichtlich Empfindlichkeit, Genauigkeit, Meßbereich, Energie- und Richtungsabhängigkeit, Stabilität gegen störende Umwelteinflüsse, Einfachheit und Schnelligkeit der Auswertung usw. als der photographischen Methode überlegen erwiesen haben. Dabei hat ein Verfahren, das auf der strahlungsinduzierten Thermolumineszenz bestimmter Kristalle (besonders günstige Eigenschaften wiesen CaF_2 und LiF auf) beruht, den grundsätzlichen Nachteil, daß der Strahlungseffekt durch den Meßvorgang gelöscht wird und in wichtigen oder Zweifelsfällen keine Nachmessung möglich ist. Damit ist ein solches Dosimeter kein Dokument der Strahlenbelastung wie der Film.

Dies trifft nicht zu für ein Verfahren, das auf der fluorimetrischen Messung einer stabilen strahleninduzierten Lumineszenzbande (Radiophotolumineszenz) in silberaktivierten Metaphosphatgläsern basiert. Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren gründlich untersucht und hinsichtlich Energieabhängigkeit, Empfindlichkeit, Genauigkeit, Stabilität, Größe der Detektoren usw. so weit verbessert, daß es sich heute als adäquates Nachfolgesystem der Filmdosimetrie nicht nur für die routinemäßige Messung kleiner Strahlungsdosen, sondern auch für die Katastrophendosimetrie anbietet.

Für die Messung von Neutronen hat ein vor drei Jahren entdecktes Verfahren, Kernspuren durch Anätzen in Isolatoroberflächen (Gläser, Mineralien, Kunststoffen usw.) mikroskopisch sichtbar zu machen, als mögliche Ablösung des Kernspurfilms großes Interesse gefunden. Sowohl n, f -Reaktionen wie auch n, α -Reaktionen können für Dosimetrie und Energiebestimmung thermischer und schneller Neutronen benutzt werden. Auch eignet sich dieses Verfahren für zahlreiche Sonderanwendungen, z. B. für die Spektrometrie schwerer Ionen in der Weltraumstrahlung, der Protonendosimetrie und der Neutronenradiographie. Eine Reihe weiterer interessanter festkörperdosimetrischer Verfahren, z. B. die integrierende selektive Erfassung schneller Neutronen mit $\text{pin-Siliciumdioden}$, können nur kurz angedeutet werden.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

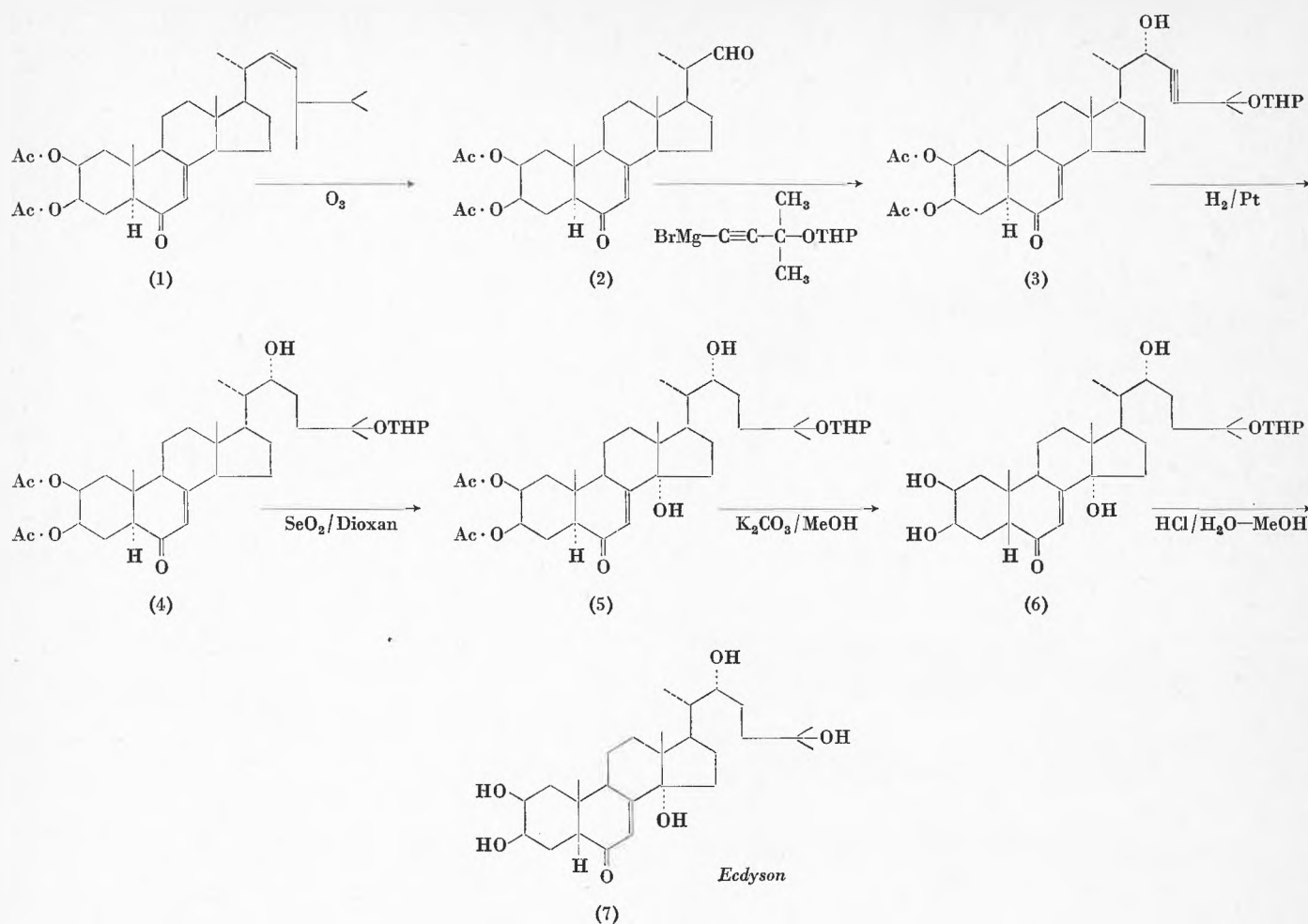
Sitzung vom 25. November 1966

A. FÜRST (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthese von Ecdyson, einem Häutungshormon von Insekten*

Die hormonale Steuerung der Insektenmetamorphose, d. h. der Entwicklung von der Raupe über die Puppe bis zum erwachsenen Tier, wurde am Beispiel des Seidenspinners (*Bombyx mori*) besprochen. Die einzelnen Phasen der Metamorphose sind durch das feine Zusammenspiel von Hormonen bedingt. Das Häutungshormon Ecdyson spielt dabei eine wichtige Rolle. Vom Zeitpunkt seiner Entdeckung bis zur Aufklärung seiner Konstitution vergingen etwa dreißig Jahre. Die chemische Bearbeitung (besonders die Abbaureaktionen), litt stark unter Materialmangel, muß man doch für die Gewinnung von 50 bis 100 mg des Ecdysons 1000 kg Puppen des Seidenspinners extrahieren.

Durch Kombination von chemischen, physikalisch-chemischen und biochemischen Resultaten ließ sich der Steroidcharakter des Ecdysons ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$) feststellen; darüber hinaus ergab es sich, daß ein Derivat des Cholesterins vorliegt.

Das vollständige Bild verdankt man der röntgenographischen Strukturaufklärung nach der sogenannten «Molekülfaltmethode». Demnach liegt im Ecdyson das (22R)-2 β ,3 β ,



14 α ,22,25-Pentahydroxy-5 β -cholest-7-en-6-on vor [Formel (7)].

Einige präparative und stereochemische Probleme, welche für die Synthese des Ecdysons ausschlaggebend sind, ließen sich mit Modellexperimenten lösen. Vor allem mußte man die Lage des Gleichgewichtes zwischen 5 α - und 5 β -konfigurierten 2 β ,3 β -Dihydroxy-6-keto-Steroiden (mit und ohne der 7-Doppelbindung bzw. der 14 α -Hydroxyl-Gruppe) abklären. Diese Fragen konnten überwiegend durch physikalisch-chemische Untersuchungen, namentlich durch Kernresonanz- und Massenspektroskopie, sowie Messung der optischen Rotationsdispersion beantwortet werden.

In der Folge ließ sich die Synthese des Ecdysons aus Ergosterin-acetat realisieren, dessen Überführung in die Verbindung (1) sieben Stufen durchlief. Die letzten, entscheidenden Schritte sind in dem Schema formelmäßig zusammengestellt.

Schließlich konnte gezeigt werden, daß synthetische Verbindungen, in welchen Hydroxylgruppen des Ecdysons fehlen, im Calliphora-Test (Methode zur Bestimmung der Häutungswirksamkeit) eine Aktivität entfalten. Damit ließ sich ein erster Einblick in die Strukturabhängigkeit der Wirksamkeit gewinnen.

An der Synthese waren maßgeblich beteiligt: A. FURLENMEIER, A. LANGEMANN, G. WALDVOGEL (Roche), P. HOCKS, U. KERB, R. WIECHERT (Schering).

Die biologische und chemische Literatur läßt sich aus den folgenden Publikationen entnehmen: P. KARLSON, *Naturwiss.* 53 (1966) 445; A. FURLENMEIER *et al.*, *Experientia* 22 (1966) 573.

Autoreferat

5th Varian Aerograph Gas Chromatography Symposium 1966

1. Dezember 1966 im Hotel Intercontinental in Genf

Die vorzüglich organisierte Veranstaltung wurde von über 200 Teilnehmern aus neun Nationen besucht. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. W. SIMON, ETH Zürich, wurden folgende Übersichtsreferate gehalten:

- Dr. H. CH. CURTIUS (Leiter des Medizinisch-Chemischen Laboratoriums, Universitäts-Kinderklinik, Zürich), Klinisch-chemische Anwendungen der Gaschromatographie von Steroiden und Kohlehydraten
- Prof.-Agrégé J. R. CLAUDE (directeur du laboratoire du Centre d'examens complémentaires de la Préfecture de la Seine), Applications de la chromatographie en phase gazeuse à l'analyse des stérols du serum et des parois aortiques
- Prof. Dr. H. SIMON (Chemisches Institut Weihenstephan, Technische Hochschule München), Die Methoden der Radio-Gaschromatographie ^{14}C - und/oder T-markierter Verbindungen
- Dr. C. H. MOUSSEBOIS (Union Carbide European Research Associates, Bruxelles), Organisation d'un service de chromatographie gazeuse dans un laboratoire de recherches en chimie organique
- Professeur G. VAN BINST (Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles), Identification des alcaloïdes indoliques par pyrolyse et chromatographie gazeuse

M. J. LEBBE (Ingénieur-Chimiste, licencié ès sciences, Faculté de Médecine de Paris), Contrôle anti-doping en France: Méthode de détection par chromatographie en phase gazeuse

Diese Vorträge, die dem Praktiker wertvolle Einblicke in hauptsächlich biochemische Anwendungsgebiete der Gaschromatographie boten, sind von der Firma Varian Aerograph AG, Basel, in gedruckter Form herausgegeben worden.

U. P. Schlunegger

Société chimique de Genève

Séance de communications du 16 décembre 1966

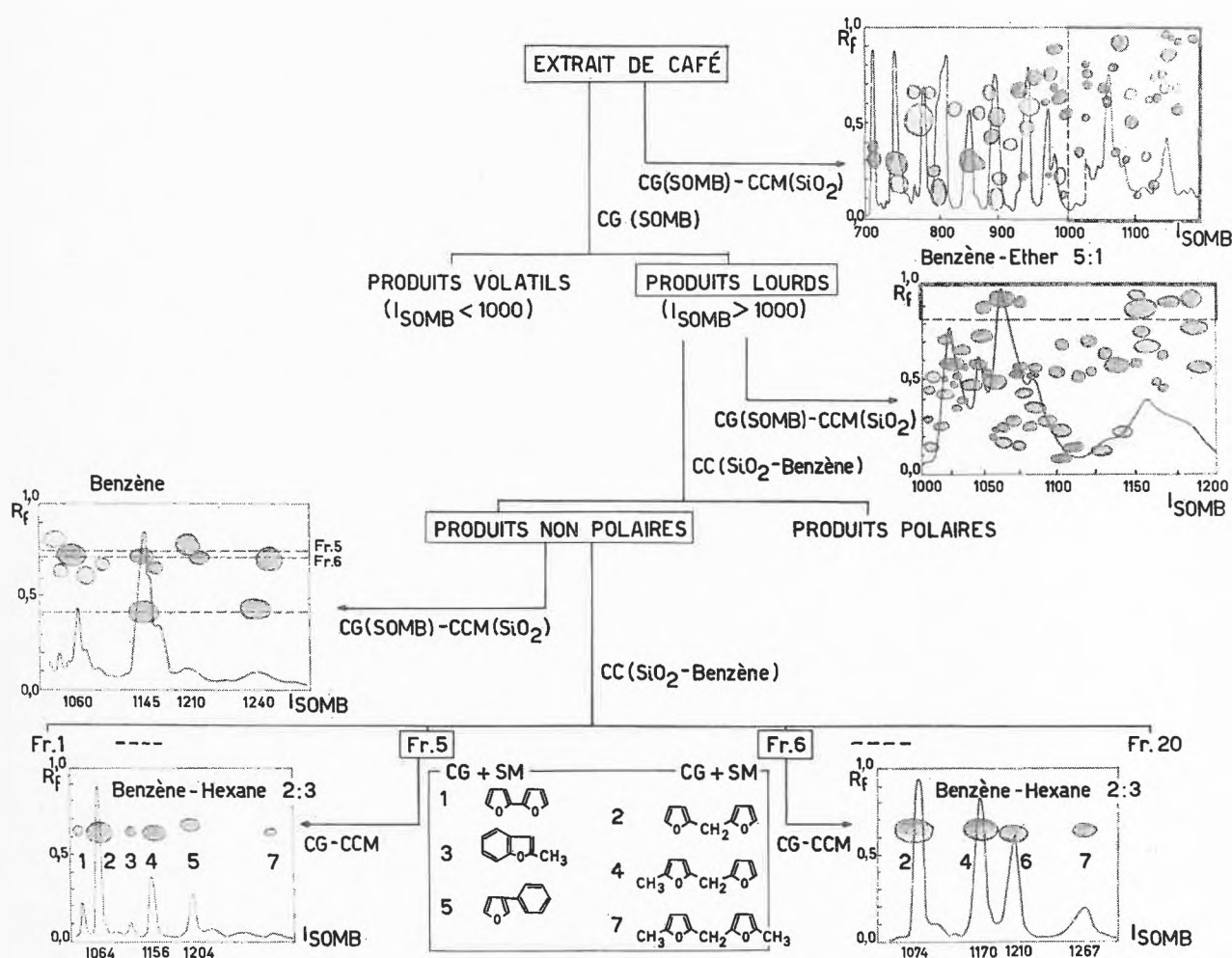
I. FLAMENT, M. WINTER, F. GAUTSCHI, B. WILLHALM et M. STOLL (Laboratoires de Recherches Firmenich & Cie., Genève), Application du couplage chromatographie en phase gazeuse (CG) - chromatographie sur couche mince (CCM) à la caractérisation et à l'identification des constituants d'un arôme de café

Le couplage chromatographie en phase gazeuse - chromatographie sur couche mince a été appliqué à la séparation des constituants d'un arôme de café: les solutés émergeant de la colonne sont condensés sur une chromatoplaque se déplaçant sous la sortie du chromatographe à la vitesse de déroulement du papier enregistreur. Après élution et révélation de cette

plaque, on dispose pour chaque constituant de 3 «dimensions» caractéristiques: temps de rétention (indices de Kováts), polarité relative (R_f) et coloration des dérivés ou des complexes. Les chromatoplaques ainsi obtenues permettent, par comparaison avec des substances connues, de localiser les principaux produits et constituent pour les arômes une pièce d'identité particulièrement caractéristique. Ainsi se trouvent réunis dans des bandes horizontales les produits de même polarité (R_f) qu'il est possible d'enrichir par chromatographie sur colonne, tandis que sont situés sur des lignes verticales les produits de même volatilité (temps de rétention) qu'il est possible de concentrer par chromatographie gazeuse (phase stationnaire: huile de silicone, SOMB). Les constituants mineurs peuvent dès lors être rapidement localisés et caractérisés par cette méthode rapide, simple et peu coûteuse.

Cette technique, qui convient particulièrement pour l'étude des arômes thermolabiles, dont les constituants sont moyennement ou peu volatils, permet la sélection organoleptique des régions les plus typiques; elle complète avec efficacité la chromatographie gazeuse pour le contrôle de la qualité et éventuellement pour la détection des fraudes.

Une série de produits identifiés pour la première fois dans l'arôme de café est décrite. Un exemple de caractérisation et d'analyse d'un mélange synthétique illustre l'efficacité de la méthode.



Autoréfé

**Chemische Gesellschaft Zürich
und Photographisches Kolloquium der ETH
Basler Chemische Gesellschaft**

14. und 15. Dezember 1966

G.-M. SCHWAB (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München), *Randschichtkatalyse*

Unter «Randschichtkatalyse» seien solche katalytischen Erscheinungen verstanden, die durch eine künstliche Beeinflussung der oberflächennahen Schicht eines halbleitenden Katalysators oder eines mit ihm in Berührung befindlichen Metalls hervorgebracht werden. Es handelt sich also um Katalysatoren, die entweder aus einem halbleitenden Träger (Aluminiumoxid, Zinkoxid, Kieselsäure und dgl.) und einem katalytisch wirksamen Metall bestehen – normale Mischkatalysatoren – oder aus einem metallischen Träger und einem darauf in dünner Schicht aufgetragenen katalytisch wirksamen Halbleiter – inverse Mischkatalysatoren.

Bei normalen Mischkatalysatoren kann die katalytische Wirkung eines Metalls, insbesondere für Reaktionen der Hydrierung und Dehydrierung, dadurch beeinflusst werden, daß der halbleitende Träger durch Dotierung in seinen Leitungseigenschaften verändert wird. So katalysieren Nickel, Kobalt oder Silber auf einem Träger von Aluminiumoxid die Dehydrierung der Ameisensäure um so schlechter, je stärker *n*-leitend, d.h. je elektronenreicher der Träger ist. Nickel auf Zinkoxid katalysiert die Hydrierung von Äthylen besser, wenn das darunterliegende Zinkoxid durch Zusatz von Lithium dotiert worden ist, also elektronenarm ist, als wenn durch Zusatz von Gallium das Gegenteil erreicht worden ist.

Die Dotierungen bewirken eine Herabsetzung bzw. eine Erhöhung des Fermi-Niveaus im Halbleiter. Hierdurch wird der Übergang von Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter erleichtert, bzw. erschwert, und hierdurch wird auch der Übergang von Elektronen aus dem reagierenden Molekül in den

Halbleiter erleichtert bzw. erschwert; das System wirkt also als «chemischer Gleichrichter». Die Erleichterung macht sich in einer Erniedrigung, die Erschwerung in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie bemerkbar.

Sehr viel drastischere Effekte lassen sich jedoch bei inversen Mischkatalysatoren erzielen, bei denen ein Metall als Träger benutzt wird. Wegen ihres großen Elektronenreichtums sind Metalle besser in der Lage, die Fermi-Energie eines Halbleiters zu verschieben als umgekehrt. So katalysiert Nickeloxid, welches ein Defektleiter ist, die Oxydation von Kohlenmonoxid schlechter, wenn es auf Silber aufgetragen ist, als wenn es in reiner Form vorliegt. Silber emittiert nämlich Elektronen in den Halbleiter und verbiegt dadurch in der Randschicht die Energiebänder nach unten. Hierdurch wird die Fermi-Energie ganz in die Nähe der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes gerückt, ein Effekt, der dasselbe bewirkt, wie eine Dotierung in der Richtung auf *n*-Leitung. Hierdurch wird der Übergang von Elektronen aus dem Kohlenmonoxid-Molekül auf den Katalysator erschwert. Bemerkenswerterweise ist dieser Effekt von der Schichtdicke des Nickeloxids abhängig und ist am stärksten dann, wenn diese Schichtdicke kleiner ist als die normale Schichtdicke von Randschichten in einem Halbleiter. Auch katalysiert Eisen(III)-Oxid die Synthese von Schwefeltrioxid dann am besten, wenn das Oxid auf einem Silber aufgetragen worden ist, welches durch Zusatz von Quecksilber besonders elektronenreich geworden ist. Umgekehrt wird die Katalyse ganz drastisch gehemmt dadurch, daß das Silber, welches als Träger des Eisenoxids eingesetzt ist, durch Zusatz von Palladium besonders elektronenarm geworden ist. Auch dieser Effekt läßt sich in derselben Weise verstehen, wenn man voraussetzt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Übergang von Elektronen aus dem Eisenoxid zum Sauerstoff des Reaktionsgemisches ist.

Es ist zu erwarten, daß solche Effekte bei der gezielten Synthese von Katalysatoren sich als nützlich erweisen werden.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamt-schweizerische Ausfuhr

*aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Oktober 1966, kumulativ für Januar–Oktober 1966,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres*

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Okt. 1966	Oktober 1965	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Okt. 1965
Maschinen und Apparate	290 083	21,8	2 567 549	246 451	20,6	2 275 927
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 357	5,3	657 000	63 760	5,3	604 793
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	57 322	4,3	489 273	50 842	4,2	447 845
Diverse Fahrzeuge	9 097	0,7	79 282	8 568	0,7	66 885
Diverse Metalle	74 976	5,6	734 910	72 599	6,0	636 205
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 353	4,2	422 364	58 189	4,9	416 460
Uhren	216 231	16,2	1 614 271	198 455	16,6	1 425 897
Chemische Erzeugnisse	240 377	18,1	2 360 182	210 453	17,6	2 095 115
Textilien*	128 016	9,6	1 142 035	120 126	10,0	1 056 197
Erzeugnisse übriger Industrien	189 063	14,2	1 503 038	168 720	14,1	1 339 619
Total	1 330 875	100,0	11 569 904	1 198 163	100,0	10 364 943

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

+ 11,1 %

+ 11,6 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Oktober 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Okt. 1966	Oktober 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Okt. 1965
Maschinen und Apparate	146 382	9,9	1 480 968	128 217	9,4	1 358 791
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	74 159	5,0	660 968	68 235	5,0	601 647
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 627	2,1	330 458	28 272	2,1	254 270
Diverse Fahrzeuge	105 064	7,1	1 241 014	111 616	8,2	1 198 895
Diverse Metalle	172 004	11,7	1 630 448	162 782	12,0	1 613 378
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	62 388	4,2	514 133	56 551	4,2	421 224
Uhren	8 534	0,6	70 822	7 189	0,5	60 650
Chemische Erzeugnisse	157 721	10,7	1 474 105	135 141	9,9	1 402 794
Textilien*	142 581	9,7	1 278 585	128 542	9,5	1 211 026
Erzeugnisse übriger Industrien	575 502	39,0	5 335 038	533 416	39,2	4 977 259
Total	1 474 962	100,0	14 016 539	1 359 961	100,0	13 099 934

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 8,5 %

+ 7,0 %

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1966, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1966	Total Jan.-Okt. 1966	Oktober 1965	Total Jan.-Okt. 1965	Oktober 1966	Total Jan.-Okt. 1966	Oktober 1965	Total Jan.-Okt. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4262	37928	2845	33087	17855	149307	13237	145554
Organische chemische Erzeugnisse	29	75258	720271	60591	643536	46095	449337	42247	439327
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	52263	520337	51480	473652	8918	87618	9016	76299
Düngemittel	31a	462	3876	675	3093	2804	38754	2453	38140
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	57758	570107	53097	519433	13141	110844	9303	112558
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11001	99447	8607	92564	5897	57552	5021	50494
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	6169	57214	4962	46650	3882	38182	3720	36046
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	668	6228	648	5604	1740	16393	1088	13007
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	285	2512	190	2334	471	3618	286	3798
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	41	353	18	207	459	5594	415	4051
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	13611	174041	12249	125055	10308	96636	9311	81176
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	14908	131867	11369	116574	29220	262401	24376	238922
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3691	36001	3722	33326	16931	157869	14668	163422
Total		240377	2360182	210453	2095115	157721	1474105	135141	1402794

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:

+ 14,2 % + 12,6 %

+ 16,7 % + 5,1 %

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 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.

Peru

Gemäß einem Rundschreiben der peruanischen Zollbehörde vom 19. Juli 1966 sind die Importeure bei der Registrierung der Poliza de Consumo gehalten, bei der Abfertigung von Warensendungen die vom zuständigen peruanischen Konsulat legalisierte Handelsrechnung vorzulegen. Dabei müssen Wert, Gewicht und Menge der Ware genau angegeben werden.

Israel

Im Zuge eines allgemeinen Kreditliberalisierungsprogramms müssen die israelischen Importeure bei der Eröffnung von Akkreditiven seit Anfang November bei den Banken keine Geldbeträge mehr hinterlegen. Die Importeure waren bis dahin gehalten, bei Beantragung eines Akkreditivs den halben Warenwert zu deponieren.

Finnland

Finnland hat am 26. Oktober 1966 die Beitrittsurkunde zum Abkommen von Brüssel über den Zollwert der Waren hinterlegt. Das Abkommen mit Finnland tritt am 26. Januar 1967 in Kraft.

Dominikanische Republik

Für alle Sendungen, die ab 1. Dezember 1966 in Guatemala eintreffen, sind keine Ursprungszeugnisse mehr erforderlich. Das Ursprungsland der Waren muß jedoch nach wie vor angegeben werden.

Vietnam

Ab 23. September 1966 können eine Reihe von Waren unter «Open General Licence» eingeführt werden. Einfuhrlicenzen werden für einen Mindestwert von 3000 \$ gewährt (bisher 5000 \$). Die Liste enthält u.a. folgende Waren: abgepackte pharmazeutische Rohstoffe und Substanzen, «Guigoz»-Milchpulver, ätherische Öle und PVC-Produkte.

Iran

Zum Schutz der einheimischen pharmazeutischen Industrie wurde u.a. verfügt, daß Analgetica nicht mehr eingeführt werden dürfen. Desgleichen ist inskünftig die Einfuhr von Vitamin-C-Tabletten verboten, wogegen Vitamin-C-Ampullen noch zugelassen sind. Es muß damit gerechnet werden, daß weitere Arzneimittelgruppen von der Einfuhr ausgeschlossen werden. Geplant ist ferner die Preiskontrolle für einheimische und ausländische Präparate.

Neuseeland

Anträge auf Erteilung von Einfuhrlicenzen für das Fiskaljahr 1967/68 (ab 1. Juli 1967) müssen möglichst bis zum 15. Dezember 1966 eingereicht werden. Da voraussichtlich Mitte 1967 die Dezimalwährung eingeführt wird, werden die Lizenzen nicht mehr auf NZ £, sondern auf NZ \$ lauten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Applications of Mass Spectrometry to Organic Chemistry. Von R. I. REED. X + 256 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden 63 s. – Nach einer mehr andeutenden als informierenden Einführung in die Instrumentierung und einem Abschnitt, der sich mit der Entstehung der Massenspektren und mit verschiedenen Arten von Ionen und ihren Eigenheiten befaßt, bemüht sich der Autor in fünf Kapiteln, die massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen auf eine möglichst einfache Formel zu bringen. Zuerst werden etwas ausführlicher, in 15 Gruppen unterteilt, die Massenspektren von Kohlenwasserstoffen diskutiert und Zerfallsregeln abgeleitet, die mit einigen praktischen Beispielen erläutert werden. Im folgenden Kapitel wird versucht, das Fragmentierungsverhalten von zwei Dutzend Verbindungsklassen, die Heteroatome enthalten, mit wenigen Stichworten zu charakterisieren. Ist schon in der Beschreibung der Kohlenwasserstoffspektren eine Reihe von Simplifizierungen enthalten, die der praktischen Prüfung nicht standhalten (etwa die als einfach bezeichnete Lokalisierung von Doppelbindungen in Alkenen), so muß man die gebotene Charakterisierung von Verbindungsklassen mit einigen Stichworten als völlig unzureichend bezeichnen. Das folgende, etwas inhomogene Kapitel behandelt vor allem die Strukturanalyse von Naturprodukten in einer ähnlich simplifizierenden Form und ein weiteres die Analyse von Gemischen. – Unter dem Titel «Analyse von Spektren» wird schließlich noch vorgeschlagen, die Vielfalt organischer Verbindungsklassen durch chemische Reduktionen auf einige wenige Typen (im wesentlichen Alkohole und Amine) zu reduzieren und die Strukturen durch Vergleich der Massenspektren von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten solcher «einfacher chemischer Operationen» abzuleiten. Wiederum in Stichworten werden die in Frage kommenden chemischen Reaktionen angedeutet und für die Interpretation auf die Zerfallsregeln in den früheren Kapiteln verwiesen. Zur mangelnden Anwendbarkeit dieser Regeln kommt hier noch die in vielen Fällen zweifelhafte Durchschlagskraft der chemischen Methode. – Am Ende des Buches steht noch ein fragwürdiger Versuch, die vorgeschlagene Interpretationsweise mathematisch zu erfassen und in einigen «Appendices» werden Listen von beobachteten «metastabilen Ionen» für zahlreiche Verbindungen sowie Molekülionenintensitäten und Totalionenausbeuten angeführt. – Die Präsentation der meisten Massenspektren in Form von Tabellen macht ihre Verwendung unnötig mühsam, und

die manchmal etwas eigenwillige Terminologie des Verfassers, der z. B. die heute in der Literatur im Verschwinden begriffene Bezeichnung P^+ für Molekülionen wieder einführen und die jetzt dafür übliche Bezeichnung M^+ auf bestimmte Arten von Fragmentationen übertragen sehen möchte, tragen eher zur Verwirrung als zur beabsichtigten Klärung der Begriffe bei. – Bei aller Anerkennung für die Bemühungen, eine einfache Gebrauchsanweisung für die strukturanalytische Verwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie zu finden, kann man das Werk kaum als eine wesentliche Bereicherung der Literatur auf diesem Gebiet bezeichnen. J. Seibl

Physical Techniques in Biological Research, Vol. 3, Part A: *Cells and Tissues*. Von A. W. POLLISTER. 2nd Edition. XII + 408 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 13.50. – Die großen Fortschritte, welche auch auf methodischem Gebiet seit 1955 zu verzeichnen sind, haben eine Neuauflage dieser in Fachkreisen bestens bekannten Folge notwendig gemacht. Selbst eine strenge Stoffauswahl konnte nicht verhindern, daß aus dem ehemaligen Band 3 nunmehr zwei Bände geworden sind. Sie enthalten beide die wichtigsten Analysenmethoden zur Untersuchung von Zellen und Geweben. Der hier zu besprechende Bandteil A umfaßt sechs Beiträge: 1. Phasenkontrast- und Interferenzmikroskopie in der Zytologie (R. BARER); 2. Doppelbrechung und Dichroismus von Zellen und Geweben (F. RUCH); 3. Röntgenstrahlenmikroskopie und Absorptionsanalyse (A. ENGSTRÖM); 4. Mikrotomkunde (A. W. WACHTEL, M. E. GETTNER und L. ORNSTEIN); 5. Manometrische Methoden für einzelne Zellen (H. HOLTER und E. ZEUTHEN); 6. Elektronenmikroskopie von Mikroorganismen (T. F. ANDERSON). Alle Beiträge sind vorzüglich dokumentiert und meist reichlich illustriert. Dabei wird nicht nur auf die rein technischen Aspekte eingegangen, sondern es werden auch die Möglichkeiten, welche die betreffende Methodik bietet, allgemein diskutiert. Die Autoren gehen bei ihrer kritischen Betrachtung des heutigen Standes davon aus, daß die theoretischen Grundlagen bekannt sind und auch die Kenntnis der Methodik vorausgesetzt werden darf. Aus der Liste der Beiträge geht hervor, daß die Themen recht heterogen sind. Während sich der morphologisch orientierte Wissenschaftler vor allem für die Kapitel 1 bis 4 interessieren dürfte, ist Kapitel 5 für den Biochemiker von größter Bedeutung. Hier wird von den Mitbegründern der Carlsberg-Ultramikromethoden ein glänzender Überblick über alle klassischen und

seit 1937 hinzugekommenen Neuerungen geboten. In diesem überaus reich illustrierten, knapp gefaßten Bericht wird zunächst auf die verschiedenen Typen von Kapillar-Mikrorespirometern, dann aber vor allem auf den Kartesischen Taucher und die daraus entwickelte «Taucherwaage» eingegangen. Daß diese Methoden stets neue Anwendungsmöglichkeiten bieten, wird z. B. durch die auf den Seiten 297 und 298 abgebildeten Experimente auf recht eindrückliche Weise veranschaulicht. Der experimentell arbeitende Biologe wird die Neuauflage dieser Methodenreihe sehr zu schätzen wissen. *H. Aebi*

Complexes of the Rare Earths. Von S. P. SINHA. VIII + 205 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1966. Gebunden 50 s. – This interesting book gives a modern account of the chemistry of rare earths in solution, nearly exclusively with organic ligands, and of the spectroscopic properties and their technological applications for liquid lasers etc. The historical introduction is very short (and, as the author points out, excellent books exist on this fascinating subject) and there is hardly any reference to solid compounds, which may be explained by the *Progress in Science and Technology of Rare Earths* from the same publisher. – The author should be congratulated for the nearly complete coverage, also of Russian publications. The book seems to have been modified by superposing more sensible remarks on previous, less reasonable, opinions. The author went to the University of Athens giving a lecture to PLATON's descendants about the «idealized configurations» in Table 1. Presumably, the Athenians said, as they said to Saint Paul, that they would listen another day. The STEVENS delocalization coefficients in the next-last equation on page 90 are wrong. The author has emphasized that the LANDÉ parameter decreases far less in complexes than parameters of interelectronic repulsion; however, eq. (41) neglecting the position of the baricenter of the ground level is distinctly reactionary. When wavenumbers are given with many figures, one never knows whether it is due to the quality of the experimental data or of the tables of reciprocals. – However, the book can be strongly recommended to any chemist or physicist interested in the solution chemistry or the spectroscopy of rare earths. The author has introduced many new fluorescent complexes himself. There is a short chapter on the 5f group. *Ch. Klixbüll Jørgensen*

Theory of Elementary Gas Reaction Rates. Von D. L. BUNKER. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XII + 115 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1966. Gebunden 35 s. – Wir sind heute noch weit entfernt von einem fundamentalen Verständnis der Dynamik chemischer Phänomene. Wir brauchen zwar z. B. die EYRINGSche Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit täglich und oft mit gutem Erfolg, nur haben wir leider nicht viele gute Gründe, an die prinzipielle Richtigkeit dieser phänomenologischen Vorstellungen zu glauben. Die vorliegende kurze Monographie von BUNKER wendet sich nicht an den Praktiker, sei aber jedem modernen «Sceptical Chymist» warm empfohlen. Das Werk beschränkt sich auf eine kompetente Diskussion der Dynamik elementarer Gasreaktionen vom Typus des bimolekularen Austausches, des unimolekularen Zerfalls und der bimolekularen Rekombination und Dissoziation. Einige vielversprechende theoretische Ansätze mehr formaler Natur (etwa die Arbeiten von S. GOLDEN, H. AROESTE u. a.) sind zwar erwähnt, aber leider nicht diskutiert. Das Werk ist leicht lesbar und anregend geschrieben, die Literatur ist bis Ende 1964 in einer guten Auswahl berücksichtigt. D. L. BUNKER schließt mit der Bemerkung «Obviously much work remains to be done»; sein Buch wird dabei eine vorzügliche erste Hilfe sein. *H. Primas*

Industrielle Keramik, Band III: Die keramischen Erzeugnisse. Von F. SINGER und S. S. SINGER. XII + 278 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 40,50 (Subskriptionspreis DM 32,40). – Das Buch ist kein Lehrbuch, sondern ein kleines Nachschlagewerk und bringt eine kurze, aber umfassende Übersicht und Beschreibung der keramischen Fertigprodukte. Um die Fülle des Stoffes zu komprimieren, werden die Erläuterungen im Telegrammstil gebracht. Das macht das Buch besonders übersichtlich, zumal bei jedem Kapitel die gleiche Disposition anzutreffen ist: Begriff des Erzeugnisses, Verwendungszweck, Art, Rohstoffe (aber ohne Rezepturen), Aufbereitung, Formgebung, Trocknen und Brennen. Bei den beschriebenen Technologien werden nationale Besonderheiten berücksichtigt. Oftmals werden auch Angaben über Normung, Prüfmethoden und betriebliche Arbeitsleistungen gemacht und in vielen zusammenfassenden Tabellen alle wesentlichen Eigenschaften der Erzeugnisse dargestellt. – Der Inhalt des Buches hält den neuesten Stand fest. Auf historische Verhältnisse wird nur vereinzelt eingegangen. Der Begriff der Keramik wird, ähnlich der Gepflogenheit des 1. Bandes, wiederum sehr weit gefaßt, so daß die klassischen Keramik-

gebiete, wie Bau- und Hauskeramik (Ziegel bzw. Geschirre, Geräte oder Zierartikel), zugunsten der Gebiete Oxydkeramik, Hartstoffe, Kohlenstoffkeramik vielleicht etwas zu kurz kommen. Die Sondergebiete, wie z. B. Filterkeramik, elektrische Isolierkörper und Produkte für technische Sonderanwendungen, werden kurz gestreift. – Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Werk eine gute Informationsquelle darstellt, die schnell allgemeine Fragen beantworten hilft. Es ist für Entwicklungsingenieure aller Fachrichtungen, aber auch für Berufstätige, die in den Sparten Handel, Gewerbe, Statistik, Zoll, Verwaltung und Unterricht ihren Dienst versehen, ohne Zweifel ein nützlicher Ratgeber. *R. Herrmann*

Diffusional Separation Processes: Theory, Design and Evaluation. Von E. D. OLIVER. XVI + 444 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 105 s. – Über Trennprozesse, im besonderen Destillation, Extraktion, Absorption und Adsorption, sind in den letzten Jahren sehr selten moderne Werke erschienen, welche die theoretischen Grundlagen, die Berechnungsmethoden sowie die betriebstechnischen und ökonomischen Aspekte in so klarer und kurzer, aber doch weitgehend vollständiger Form enthalten wie das vorliegende Buch. Es umfaßt in einem ersten Teil eine sich auf das Wesentliche beschränkende Betrachtung der physikalischen Grunddaten, behandelt in zwei ausführlichen Kapiteln die Berechnungsmethoden für absatzweise und kontinuierliche Prozesse, und geht in einem letzten Abschnitt auf die konstruktiven Merkmale und Auslegekriterien auch moderner Anlagekonstruktionen sowie wirtschaftliche Aspekte ein. Gut ausgewählte Berechnungsbeispiele, Kurventafeln und Tabellen vieler für die Berechnungen benötigter Daten ergänzen den auch in drucktechnischer Hinsicht sehr übersichtlich wiedergegebenen Text. Recht wertvoll sind die in die allgemeinen Betrachtungen miteinbezogenen Hinweise auf Originalartikel, die ihrerseits für jeden Abschnitt gesondert in Literaturverzeichnissen zusammengestellt sind. Die klare Darstellung der wesentlichsten theoretischen Grundlagen, kombiniert mit der auf praktischer Erfahrung fußenden Behandlung der Berechnungs- und Konstruktionsmethoden und ihre kritische Betrachtungsweise erlauben es, das Buch als eine sehr wertvolle Bereicherung des Schrifttums über Diffusionstrennprozesse zu bezeichnen. *A. Guyer jr.*

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7. Herausgegeben von F. A. COTTON. 472 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 110 s. – Der neueste Band dieser Standardserie enthält sechs Beiträge, wovon die vier umfangreicheren komplexchemische Probleme behandeln. Der erste Artikel gibt eine Übersicht der anorganischen Hochdruckchemie (größer als 10 000 atm). H. T. HALL (Brigham Young University, Utah) beschreibt die Auswirkungen des Drucks auf die Elemente und einige Verbindungen sowie die erforderlichen apparativen Hilfsmittel (38 Seiten, 83 Zitate). S. M. WILLIAMSON (Berkeley) berichtet über die sich rasch entwickelnde Chemie der Schwefel-Fluor-Verbindungen. Er knüpft an an verschiedene Übersichtsartikel, die um 1960 erschienen sind, so daß hier ausschließlich die Ergebnisse der letzten fünf Jahre besprochen werden (43 Seiten, 121 Zitate). R. H. HOLM und G. W. EVERETT jr. (Harvard University) und A. CHAKRAVORTY (Indian Institute of Technology) geben auf 132 Seiten eine gründliche Übersicht der Darstellung und physiko-chemischen Untersuchung von Metallkomplexen mit Schiffischen Basen sowie β -Ketoaminen (371 Zitate). R. D. GILLARD (Sheffield) faßt die verschiedenen Aspekte des Cotton-Effektes bei Metallkomplexen zusammen (62 Seiten, 164 Zitate). B. F. G. JOHNSON (Manchester) und J. A. McCLEVERTY (Sheffield) geben eine Übersicht über die große Mannigfaltigkeit der NO-Verbindungen von Übergangsmetallen (83 Seiten, 264 Zitate). Der letzte Artikel stammt von J. P. FACKLER jr. (Case Institute of Technology, Cleveland). Deprotonierte β -Diketone sind universelle Komplexbildner, und dementsprechend existiert eine vielfältige Literatur über Metallkomplexe von β -Ketoenolaten. Für die Zusammenstellung dient das Periodische System als Ordnungsprinzip (66 Seiten, 414 Zitate). *G. Geier*

Thermoanalytical Methods of Investigation. Von P. D. GRAN. XVI + 606 Seiten; Academic Press, New York/London 1965. Gebunden \$ 19,50. – Differentialthermoanalyse (DTA) und Differentialthermogravimetrie (DTG) gehören zu den modernsten Untersuchungsmethoden für thermische Vorgänge. Die hohe Genauigkeit, die große Empfindlichkeit und die günstige Automatisierbarkeit dieser Verfahren sind neben dem Aussagereichtum der Messungen und den vielseitigen Einsatzmöglichkeiten besonders zu erwähnen. Eine einzelne DTA-Messung ermöglicht nicht nur die genaue Bestimmung von Temperaturfixpunkten (Schmelzpunkt, Umwandlungstemperatur usw.), sondern auch Aussagen über die umgesetzten Wärmemen-

gen (Flächenauswertung), Hinweise auf die Wärmeleitfähigkeit und die spezifischen Wärmen der untersuchten Substanzen. – Das recht umfangreiche Buch von GRAN bringt eine kritische Diskussion der theoretischen Grundlagen, reichhaltige apparative und experimentelle Hinweise und wertvolle Angaben zur Interpretation der DTA- und der DTC-Kurven. Randbedingungen wie Einfluß der Atmosphäre, der Meßpunktlage, der Probemenge, der Meßkopfgestaltung und der Heizgeschwindigkeit werden besprochen, ihre Wirkung auf Meßgenauigkeit, Kurvenform und Auflösung abgewogen und durch Beispiele belegt. Etwas summarisch, vorwiegend anhand praktischer Beispiele sind in den Kapiteln 12 bis 14 (80 Seiten) abgewandelte Meßverfahren wie Dilatometrie, Widerstandsmessung, Röntgenuntersuchungen, spezielle Kalorimetrie und Gasanalyse bei Zersetzungsreaktionen besprochen. In einem Schlußteil (100 Seiten) werden schließlich apparative Möglichkeiten wie Temperaturregierung, Verstärkung usw. verglichen. – GRAN versteht es im vorliegenden Werk, das Wesentliche und das Problematische differential-thermischer Meßmethoden klar herauszuschälen, abzuschätzen, und gestützt auf das neueste Schrifttum (etwa 650 Zitate), kritisch darzustellen. Es ist ihm geglückt, das reiche, teilweise kaum vergleichbare, ja widersprechende Tatsachenmaterial über DTC und DTA unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, zu interpretieren, und dadurch jeden, der sich mit den Möglichkeiten, dem apparativen Aufwand und den Problemen thermoanalytischer Methoden befaßt oder befassen will, mit der Vielseitigkeit, den Vor- und Nachteilen dieser Meßtechniken vertraut zu machen. Das Buch ist als erstes derartiges Werk über DTA und DTC zu begrüßen und zu empfehlen.

A. Gümman

Kernphysik und Kernchemie. Eine Einführung. Par B.G. HARVEY, traduit de l'anglais par M. KOLB. XII + 347 pages. Verlag Thieme, München 1966. Relié DM 56,-. – Nous avons déjà eu l'occasion de parler de cet excellent traité, lors de la réception de sa traduction française parue chez Dunod à Paris (voir *Chimia* 19 [1965] 478), et nous renvoyons le lecteur à cette première présentation pour l'énumération du contenu de l'ouvrage. En fait, le texte de l'édition allemande est identique à celui de ses aînées, anglaise et française, tout au plus a-t-il bénéficié des améliorations de détail apportées à la seconde. Des changements apparaissent par contre aux annexes; ainsi, la présente édition ne comprend ni la table des noyaux atomiques de KNOLLS, ni celle des excès de masse atomique, qui sont remplacées par une table des nuclides (36 pages) et une figure en réduction (dans le corps du texte) de la table de SEGRÉ qui illustre bien la répartition des nuclides stables et radioactifs et l'allure de la ligne de stabilité. En outre, l'annexe comprend encore un complément bibliographique (ouvrages de référence en langue allemande); l'index alphabétique constitue un petit lexique, puisque la traduction anglaise est disposée en face de chacun des termes allemands. – Nous ne saurions que recommander cette édition nouvelle du précis de HARVEY, ouvrage qui constitue toujours une précieuse introduction à la physique et à la chimie nucléaires, utile tant aux étudiants qu'aux jeunes chercheurs dans ce domaine.

P. Lerch

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 10. Herausgeber: A. STANDEN. XIV + 938 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 375 s (Subskription 300 s).

Chemie des Holzes. Von K. KÜRSCHNER. 2., verbesserte Auflage. X + 277 Seiten. Technischer Verlag Herbert Cram, Berlin 1966. Gebunden DM 48,-.

Introductory Titrimetric and Gravimetric Analysis. Von EVELYN M. RATTENBURY. The Commonwealth and International Library, Chemistry Division. X + 190 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1966. Broschiert 25 s.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik.* Neue Serie. Herausgegeben von K.-H. HELLEWEGE. Gruppe II: *Atom- und Molekularphysik.* Band 2: *Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente.* Von E. KÖNIG. XII + 578 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 232,-.

Transition Metal Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 359 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden \$ 15.75.

Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Von N. N. WOROSHZOW. XVI + 1059 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1966. Gebunden DM 135,-.

Bewertung von Formteilen aus härtbaren Kunststoff-Formmassen. Von H. WAILHÄUSER. Kunststoffverarbeitung, Folge 13. 118 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Kartiert DM 19,80.

The Determination of Crystal Structures. Von H. LIPSON und W. COCHRAN. 3., überarbeitete Auflage. The Crystalline State, Vol. 3. VIII + 414 Seiten. Verlag Bell, London 1966. Gebunden 90 s.

Enzyklopädie der gesamten Textilveredlung. Von A. SCHAEFFER. 680 Seiten und Anhang. Verlag Sändig, Wiesbaden 1965/66. Gebunden DM 98,-.

Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 4: *Electrochemistry.* Herausgegeben von P. DELAHAY. XII + 389 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 120 s.

Bituminous Materials: Asphalt, Tars and Pitches, Vol. 3: *Coal Tars and Pitches.* Von A. J. HOIBERG. XVI + 585 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, London/New York/Sydney 1966. Gebunden 190 s.

Recueil de problèmes de chimie physique. Par J. BAREŠ, Č. ČERNÝ, V. FRIED et J. PICK. Collection Enseignement de la Chimie. 641 pages. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broché 48 F.

Akute Vergiftungen. Ratgeber für toxikologische Notfälle. Von R. LUDWIG und K. H. LOHS. 456 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1966. Gebunden MDN 21,20.

Kernmagnetische Resonanz. Einführung in die theoretischen Grundlagen. Von H. SILLESCU. VIII + 136 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 32,-.

Inorganic Chemistry. Von C. S. G. PHILIPS und R. J. P. WILLIAMS. Clarendon Press, Oxford University Press, London 1966. Vol. I: *Principles and Non-Metals.* XIV + 686 Seiten. Gebunden 65 s. Vol. II: *Metals.* X + 684 Seiten. Gebunden 65 s.

Chemicals for the Rubber, Leather and Match-Making Industries. Von W. E. HAMER, J. D. PRATT und J. E. SUCH. VIII + 122 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1966. Broschiert 17 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Forondunkelblau E-2RL*

Foronmarineblau E-2BL

Foron-E-Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel, sind gut egalisierende Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern, speziell empfohlen für das Carrier-Färbeverfahren auf vorfixiertem Material sowie für texturierte Polyesterfasern und streifig färbende Gewebe aus endlosem Polyestergerüst. Mit den beiden neuen Produkten, Forondunkelblau E-2RL und -marineblau E-2BL, sind nun auch in der E-Gruppe zwei Elemente enthalten, die für den Nuancenbereich vom dunklen Oliv und Braun bis zum Marineblau verwendet werden können. Sie besitzen ein kräftiges Aufbauvermögen und decken Affinitätsunterschiede sehr gut. Ihr Echtheitsniveau entspricht dem bekannten Foron-E-Standard. Als hauptsächliches Einsatzgebiet bietet sich das Färben vorfixierter Ware auf Haspelkufen und Jiggern sowie texturierter Polyesterfasern als Garn oder Gewebe. – Nachträge 4369 und 4370 zur Musterkarte 1298, Foronfarbstoffe.

® *Pintasolumbra gebrannt WL71 Paste*

Das derzeit aus zehn Farbstoffen bestehende Pintasolsortiment der SANDOZ AG, Basel, wurde durch Pintasolumbra gebrannt WL71 Paste, mit dem die für Anstrichfarben sehr beliebten sogenannten warmen Beige- und Brauntöne hergestellt werden können, vervollständigt. Das neue, anorganische Produkt ergibt in allen bekannten Bindemitteln – auch in hellsten Pastelltönen – licht- und wetterechte Ausfärbungen. Es ist hitze-, migrations- und überlackierecht, blüht nicht aus und kann deshalb auch für Industrielacke, wie z. B. Kunstharzeinbrennlacke, eingesetzt werden. Es ist als Universalabttönfärbemittel für sämtliche Bindemittel im Anstrichsektor verwendbar. – Nachtrag 4286 zur Musterkarte 1446, Pintasolfarbstoffe.

® Registrierte Marke.

Prof. Dr. Heinrich Hopff zur Emeritierung

Am 19. Oktober vergangenen Jahres konnte Professor Heinrich Hopff seinen 70. Geburtstag feiern, zu dem ihm die Chimia in Heft 10 ihre Glückwünsche entboten hat. Nun nähert sich das letzte Semester, das Heinrich Hopff offiziell im Amt als Ordinarius für organisch-chemische Technologie und als Direktor des Laboratoriums für technische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich absolviert, seinem Ende. Wenn ich zu diesem Anlaß im Namen einer sehr großen Zahl von Freunden und Kollegen, von Mitarbeitern und Schülern Anerkennung und Hochachtung für die Lebensleistung von Heinrich Hopff, Wertschätzung der Persönlichkeit, Dankbarkeit für den Lehrer und freundschaftliche Gesinnung und Verbundenheit zugleich mit allen guten Wünschen zum Ausdruck zu bringen versuche, so möge man mir zugute halten, daß ich von frühen Anfangsjahren der Chemikerlaufbahn an und in der Folgezeit jahrzehntelang den gleichen Weg wie Heinrich Hopff in kollegialer Nähe und Gemeinschaft gegangen bin.

Im Herbst des Jahres 1919 war das chemische Laboratorium der Universität München, das sogenannte Staats-Laboratorium, erfüllt von dem emsigen Fleiß und Streben einer Schar von Chemiestudenten, alle, bei Entbehrungen mancher Art, «à la recherche du temps perdu». Als einen der Aktivsten lernte ich in dem von Professor R. Willstätter mit so viel Würde und Ansehen souverän geleiteten Institut den 23jährigen Heinrich Hopff kennen, der in seiner Tätigkeit als Assistent im Mediziner-Praktikum und als Verfasser eines vielbegehrten Repetitoriums schon damals zwei bemerkenswerte Seiten seines Wesens offenbarte, die ihn durch seine ganze Laufbahn als Chemiker begleitet haben, nämlich die Freude und Begabung für Lehr- und Ausbildungstätigkeit und der Hang zu den Randgebieten der Chemie, hier besonders nach der biologisch-medizinischen Seite hin. Wir fanden uns dann in Doktorandengemeinschaft wieder bei K.H. Meyer, Abteilungsleiter am Institut. Hopff wurde und blieb mehrere Jahre hindurch Meyers Assistent, als welcher er den nicht immer leicht zu erfüllenden Wünschen des Chefs nach experimenteller Unterbauung von theoretischen Vorstellungen in glücklicher Wesensergänzung mit hingebungsvollem Eifer und Geschick nachkam. Wir gingen beide mit K.H. Meyer nach Ludwigshafen, als dieser im Frühjahr 1921 dort die Leitung des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik übernahm. Hier, wo an Anregungen und Aufgaben, aber auch an Erfahrungen und Hilfsmitteln sich ein so reiches Feld bot, entfaltete Heinrich Hopff in den nächsten dreißig Jahren bis 1952 eine ungemein erfolgreiche Tätigkeit, gekennzeichnet durch unermüdliche Experimentierfreude und Geschick, mitreißende Tatkraft, Spürsinn für das Nötige und reifes Wissen um das Mögliche – zuerst im wissenschaftlichen Hauptlaboratorium, später als Leiter eines eigenen Laboratoriums für Zwischenprodukte und Kunststoffe mit zahl-

reichen Mitarbeitern. Der junge Chemiker errang erste Erfolge auf dem auch später nie ganz vergessenen Gebiet der Farbstoffe – Küpenfarbstoffe und Farbstoffe für neue Fasern – es war damals die Acetatseide. Er wagte sich anfangs noch tastend, aber bald mit vollen Segeln mit dem Arbeitskreis um K.H. Meyer und Hermann Mark auf das neue Gebiet der Hochmolekularen, der Kunststoffe. Die Ausarbeitung der großtechnischen Verfahren der BASF zur Herstellung von Polyäthylen und Polyamid ist eng mit dem Namen Heinrich Hopff verbunden. Außer den großen Problemkreisen der Farbstoffe, der Kunststoffe, der biologischen Wirkstoffe haben ihn auch immer Fragen der systematischen organischen Chemie synthetischer Art lebhaft beschäftigt; die merkwürdige katalytische Wirksamkeit des Aluminiumchlorids hat sein Interesse immer wieder gereizt.

Aber Heinrich Hopff ist nicht nur ein Mann des unermüdlichen Fragens und Suchens im weiten Feld der Chemie. Ihm ist es immer auch ein dringendes Anliegen gewesen, Erkanntes weiterzugeben und mitzuteilen. In Veröffentlichungen und Büchern, in Vorlesungen und Vorträgen, in Kommissionen und auf Kongressen hat Heinrich Hopff mit Lust und Liebe und Geschick sein Wissen kundgegeben. Darüber hinaus hat er einen großen Kreis von Mitarbeitern während seiner Tätigkeit in der Industrie durch Anregung und Kritik, eine große Zahl von Doktoranden und Schülern während seiner Hochschuljahre in Mainz und Zürich durch seinen Rat gefördert. In glücklicher Weise entspricht der Neigung zur Mitteilung auch die Gabe des Wortes in Rede und Schrift, sei es in der Wiedergabe wissenschaftlicher Tatsachen und Lehren, sei es in der farbenreichen Erzählung von Erlebnissen und Erfahrungen, eine Gabe, die Heinrich Hopff schon von jeher zu einem geschätzten Gesellschafter gemacht hat. Dabei steht ihm die treffsichere und an witzigen Formulierungen reiche Sprechweise seiner pfälzischen Heimat, gelegentlich – natürlich nur versuchsweise – auch die seiner zweiten Heimat, ebenso zur Verfügung wie einige internationale Verkehrssprachen. Freilich bliebe das Bild der Natur, wie es sich dem forschenden Blick des Chemikers im Laboratorium darbietet, auch bei Heinrich Hopff einseitig und unvollkommen, fände es nicht seine Ergänzung wie bei so vielen Naturforschern und besonders bei Chemikern durch jenen anderen Wesenszug, der hinausführt aus dem Laboratorium in die Freiheit der Natur, dort wo sie sich am großartigsten offenbart, in die Welt des Hochgebirges. Dort findet nicht nur die Lust an der Beobachtung der mannigfaltigsten Erscheinungen ihr Genüge, sondern auch jene andere Lust des Chemikers am Wagen, am Versuch, zu erkunden, auf welchen Wegen man ein hochgestecktes Ziel zu erreichen vermag. Heinrich Hopff ist ein Freund und Kenner der Bergwelt der Alpen, auch auf ihren höchsten Graten.

Wir beglückwünschen Heinrich Hopff zu seinem Lebensweg, der ihn vom Hochschulassistenten über den erfolgreichen Industriechemiker schließlich zu einer Lehrtätigkeit an so bevorzugter Stelle, der ETH Zürich, geführt hat. Von dem schönen Heim, das Heinrich Hopff mit seiner verehrten, aus Ludwigshafen stammenden Gattin am Züricher See gefunden hat, geht der Blick hinüber bis an die schimmernde Kette der Berge. Möge es Heinrich Hopff vergönnt sein, mit den Seinen noch lange der schönen bunten Bilder, die Natur und Welt bieten, zu genießen, tätig und anteilnehmend, sich des Erreichten zu freuen, alter und junger Freunde gedenkend.

Curt Schuster

Als kleinen literarischen Strauß bringt die Chimia im vorliegenden Heft einige Professor Heinrich Hopff persönlich gewidmete Arbeiten.



Heinrich Hopff

Optically Active Synthetic Polymers

By H. MARK

Polytechnic Institute of Brooklyn, N. Y., U.S. A.

Dedicated to Heinrich Hopff

Optical activity or optical rotatory power is the capacity of certain materials to turn the plane of vibration of throughgoing linearly polarized light by a certain angle. There exist several physical causes for this behavior which shall be briefly enumerated in this paragraph after a short introduction into the methods of measurement.

The instruments used for the measurement of optical rotatory power—so-called polarimeters—have been greatly improved and simplified in recent years¹ and permit to measure the angle of rotation in the visible and UV range down to 0.005° (or about 15 arc sec) if favorable conditions prevail such as clarity, isotropy and absence of temperature and density gradients in the investigated sample. The *specific rotation* (α) is obtained from the measured angle of rotation $[\alpha]$ by

$$[\alpha] = \frac{1000 \alpha}{l \cdot c}, \quad (1)$$

where l is the length of the cell (or thickness of the sample) in cm and c is the concentration of the active substance in g per 100 ml of volume. The molar rotation is obtained from $[\alpha]$ by

$$M = [\alpha] \frac{H}{100}, \quad (2)$$

where M is the molecular weight of the optically active unit. The dimension of $[\alpha]$ and $[M]$ is

$$\text{degree} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}.$$

The phenomenon of optical activity or circular birefringence was first discovered in the domain of crystallography, where it was intensely studied for many decades and finally quantitatively explained as a dispersion effect of the second order by M. BORN¹ and C. W. OSCEN² on the basis of the spatial arrangement and polarizability of the different lattice point occupants and of their interaction or coupling. This approach made it possible to compute the absolute values of the optical activities of several simple crystals on the basis of their known lattice structure, the polarizability and the coupling of the different ions in the lattice.

Later, W. KUHN³ applied the fundamental factors of the BORN-OSCEN treatment to the protatory power of molecules in the solid state, in a systematic and comprehensive manner; his work represents the best and most complete treatment of this interesting and important phenomenon.

Several methods have been used to synthesize optically active polymers; they shall be briefly reviewed in this article.

(1) One of them is trivial, namely the selection of an *optically active monomer* and its use to build up by any of the known polymerization reactions the corresponding optically active polymer (or copolymer). The only restricting factor in this method is to avoid racemization of the optically active monomer during the polymerization process. Many interesting and important optically active polymers and copolymers have been prepared by this method; they have greatly improved our knowledge of macromolecular conformation and its dependence on the molecular structure of the polymer, on solvent, concentration and temperature.

(2) The really challenging problem, however, is to use the polymerization process itself for the production of optically active centers in such a manner that a *limited amount* of optically active material—available as monomer, initiator, activator, modifier, etc.—would permit the production of a much larger amount (in principle of an unlimited amount) of optically active polymer. Several methods have recently been studied to arrive at such a progressive creation of active centers and some of them have been, in fact rather successful; they shall be briefly reviewed in this paper.

It was first of considerable importance to see whether in free radical addition polymerization the use of an optically active side chain or substituent in the monomer “induces” some structural asymmetry in the backbone chain so that the resulting polymer would display optical rotatory power⁴ even after quantitative removal

³ Cp. e.g. W. KUHN, *Z. physik. Chem. B* 4 (1929) 14.

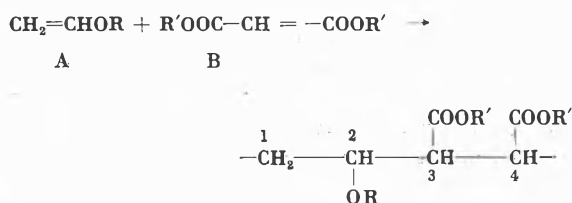
⁴ An excellent book on Optical Rotatory Power was published by T. MARTIN LOWRY, Dover Publications, New York 1935, second print 1964. More recent comprehensive and very complete treatises on Optically Active Polymers have been given by R. C. SCHULZ, *Kolloid-Z.* 197 (1964) 55; MURRAY GOODMAN, AKIHIRE ABE and YOU LING FAN, in preparation; R. C. SCHULZ and E. KAISER *Advances Polymer Sci.* 4 (1965) 236, and P. PINO, *Advances Polymer Sci.* 4 (1965) 393.

¹ M. BORN, *Physik. Z.* 16 (1915) 251; *Ann. Physik* 55 (1918) 177.

² C. W. OSCEN, *Ann. Physik* 48 (1915) 1.

of the "inducing" asymmetric center on the side chain. MARVEL, OVERBERGER and their co-workers found⁵ that in the simple *homopolymerization* of vinyl and acrylic type monomers with an optically active center in the side chain an optically active polymer resulted which *lost all its rotatory power* as soon as the active center of the side chain was quantitatively removed. Since most of these experiments were performed above room temperature and in the bulk phase it might still be interesting to explore whether at lower temperatures and/or in the presence of complex forming solvents an inducing effect can be established.

Such tests are particularly justified by the observations of BEREDJICK and SCHUERCH⁶ that inducing effects can be obtained in the case of free radical induced, vinyl type *copolymerization*. It is known that vinyl and acrylic monomers can be copolymerized by the free radical mechanism with maleic or fumaric esters in such a manner that a *regularly alternating copolymer* is formed



The carbon atoms 2, 3 and 4 are (in the sense of the preceding paragraph) *truly* asymmetric centers since their immediate neighbors left and right are substantially different from each other. It is true that the next neighbors of these atoms are not different from each other, but this identity cannot destroy the intrinsic configurational asymmetry of the valence skeleton in the immediate vicinity of these three carbon atoms. If neither R nor R' possess any asymmetric character it should be expected that the random formation of the various possible transition states during the individual propagation steps will lead to a complicated diastereoisomeric meso-chain with no net effect of resulting optical activity. In fact copolymers of vinylacetate or methylacrylate with maleic and/or fumaric esters are inactive. If, however, an element of asymmetry is introduced into the system by the use of an optically active alcohol in R or R' it is conceivable that a special transition state is so much preferred during the addition of B to A or of A to B that there is no complete cancellation of configurational asymmetry contributions along the entire chain and the polymer should remain opti-

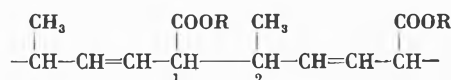
cally active even after the *quantitative* removal of all inducing rotating centers R and R'.

This is precisely what BEREDJICK and SCHUERCH found in the copolymerization of maleic anhydrid and L- α -methylbenzylmethacrylate *vis.* L- α -methylbenzylvinylether; these systems form regularly alternating linear, 1:1 copolymers which maintained a small, but measurably rotatory power even after all L-benzyl groups had been removed. Thus *all initially* in this synthesis invested asymmetric material is *recovered* but there still remains the newly created rotatory power of the copolymer chain. Repetition of this process allows, in principle, to produce an infinite amount of optically active polymer with a finite amount of an asymmetric starting material.

NATTA and his associates have demonstrated that the same result can be obtained by *homopolymerization* if diene type monomers are employed.⁷ Considering, for example the free radical initiated 1,4-addition polymerization of sorbinic acid esters



one arrives at a chain of the form



in which the carbon atoms 1 and 2 are truly asymmetric because all their immediate substituents are substantially different and create, therefore, a strongly asymmetric valence skeleton around each of these carbon atoms all along the length of the chain.

Again, if there is no element of asymmetry introduced in this synthesis a polymeric random mesoform will result with no measurable rotatory power. But, if an optically active alcohol is used as R one might expect permanent induced net asymmetry of the backbone chain which causes optical activity of the polymer even after complete removal of the inducing asymmetric alcohol. The experiments of NATTA and his group have, in fact, verified the existence of such an effect.

These examples show that an asymmetric valence field in the side chain influences the stability of the various transition states and prefers one of them sufficiently to create a weak, but observable net asymmetry of the backbone chain.

One should expect that *ionic initiators* which possess a counterion in close vicinity to the growing chain end should have an even more profound influence on the preference of certain transition states. This assumption is justified by the well known phenomenon of stereo-regu-

⁵ Cp. e.g. C.S. MARVEL, J. DEC and H.G. COOKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 3499, and C.S. MARVEL and C.G. OVERBERGER, *ibid.* 66 (1944) 475.

⁶ N. BEREDJICK and C. SCHUERCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2646, 80 (1958) 1933, 40 (1959) 533, and *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 313.

⁷ G. NATTA *et al.*, *Chim. et Ind.* 42 (1960) 1361, 43 (1961) 161.

lation in which a certain configuration of the approaching monomer is introduced into the growing chain with a high degree of preference.

SCHUERCH also discussed the possibility of forming an optically active polymer from an inactive monomer such as



with the aid of a stereospecific catalysts with stereoisomeric sites at which one configuration of either *ddd* or *lll* is preferentially produced. The resulting isotactic polymer possesses true asymmetric centers in its main chain. On this basis, SCHMITT and SCHUERCH⁸ polymerized indene, 1-methylcyclopentene, 4,5-dihydro-2-methylfuran and alpha angelica lactone by a combination of boron trifluoride etherate with an optically active compound such as 1- α -methylbenzyl alcohol, tosyl L-valine or comphor. However, none of the polymers showed optical activity. Experimental evidence for SCHUERCH's prediction was provided by NATTA, FARINA and their co-workers, who polymerized benzofuran by cationic catalysts complexed with optically active co-catalysts.⁷ A combination of aluminum trichloride with phenylalanine gave a polymer with high optical rotation, which, in all probability is either an erythro- or threo-di-isotactic system.

Other types of stereoregular optically active polymers were also reported by NATTA and his group⁹ from optically inactive monomers by asymmetric induction. Esters of substituted butadiene carboxylic acids were polymerized with (R)-2-methyl-butyl lithium or butyl lithium complexed with (—) methyl ethyl ether as a catalyst. These high molecular weight crystalline polymers having a "triotactic" structure showed small but definitely measurable optical rotation. Polymers derived from *trans-trans* sorbates and β -styryl acrylate possess a *trans* erythro di-isotactic structure as shown by the oxidative degradation of poly-methyl sorbate.

Polymers of 1,3-pentadiene were studied in the same laboratory. The monomer, *trans*-1,3-pentadiene yielded a *cis*-1,4 isotactic polymer from a catalyst composed of a combination of trialkyl aluminium and titanium tetraalkoxide. However, optically active polymers with high molecular weight were obtained only when the alkoxide group on the titanium was optically active [(—1)-titanium tetra-methoxide and triethyl aluminium]. A combination of titanium tetrabutoxide with (+)-tri-2-methylbutyl aluminium, on the contrary, failed to produce optically active polymers with high molecular weight. From this result, NATTA suggested that stereo-regulation of the monomer addition to the growing chain and

probably takes place on the transition metal (titanium) through coordination of the monomer to the metal. In this connection, it is important to note that asymmetric complexes of some α -olefins with a transition metal (platinum) were resolved into two enantiomers by PAJARO and CORRADINI.¹⁰ On the other hand, the *trans*-1,4 isotactic poly-1,3-pentadiene obtained with an optically active catalyst [(+)-tri-2-methylbutyl aluminium with vanadium trichloride] did not show optical rotatory power.

All attempts to obtain optically active vinyl homopolymers having asymmetric centers only in the main chain have been unsuccessful except when the immediate vicinities of carbon atoms are asymmetric such as in polybenzofuran. None of the homopolymers asymmetric sites in the side chain has shown any optical activity after the complete elimination of the optically active residues by hydrolysis of hydrogenation. MARVEL and his co-workers polymerized styrene, methyl methacrylate and acrylonitrile using an optically active initiator (*l-p*-sec-butylbenzoyl peroxide), with no result of optical activity. Later FRISCH, SCHUERCH and SZWARC discussed the possibilities of asymmetric induction with an optically active catalyst. According to their mathematical treatment, the optical activity which can be induced by the use of an asymmetric initiator is negligible even when the propagation is highly stereospecific. Therefore, the propagation must be rigidly controlled to produce a significant excess of one configuration. Furthermore, they pointed out that polymers derived from such monomers as $\text{CH}_2=\text{CHX}$, $\text{CH}_2=\text{CX}_1\text{X}'$ or $\text{CHX}=\text{CHX}'$ cannot exhibit any measurable optical activity of the asymmetric carbons in the main chain even when they polymerize through a highly stereoregular course. Only at the ends of the polymer chain, the structural dissymmetry is similar to that of the low molecular weight analog. When both terminal groups are the same, the polymer, as a whole is meso and optically active polymers can only be expected when they contain intrinsically asymmetric carbon atoms. In some cases (e.g. syndiotactic structure), however, internal compensation of the optical activity may arise. By considering the steric factors in initiation, propagation and termination, ARCUS discussed schematically various possibilities in vinyl addition polymerization.

PINO and his group¹¹ reported the polymerization of racemic 3-methyl-1-pentene, 3,7-dimethyl-1-octene and 4-methyl-1-hexene with asymmetric catalysts such as tris-(S)-2-methyl-butyl aluminium, bis-(S)-2-methyl-butyl zinc or (R)-2-methylbutyl lithium combined with tetra- or trichloride of titanium. While poly-4-methyl-1-hexene thus formed afforded no evidence of the preferential polymerization of one antipode, both the polymer

⁸ G. J. SCHMITT and C. SCHUERCH, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 287.

⁹ G. NATTA et al., *Makromol. Chem.* 43 (1961) 251, 67 (1963) 225; also *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 463.

¹⁰ G. PAJARO et al., *Makromol. Chem.* 71 (1964) 184.

¹¹ P. PINO et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3883; *Makromol. Chem.* 70 (1964) 182.

and recovered monomer of 3-methyl-1-pentene, when polymerized with a bis-(S)-2-methylbutyl zinc-titanium tetrachloride catalyst system, showed detectable optical rotation. On the other hand, when a combination of tetra-(R)(-)-3,7-dimethyl-1-octyl lithium aluminium with titanium tetrachloride was employed as a catalyst, polymers derived from racemic (R)(S)-3,7-dimethyl-1-octene as well as its unchanged monomer did not exhibit any detectable optical rotation. In this last case, some racemization of the optically active alkyl group in the catalyst system was also observed on the addition of titanium tetrachloride.

FURUKAWA and his co-workers¹² investigated the asymmetric polymerization of propylene oxide with different asymmetric catalyst systems. When diethylzinc/optically active alcohols, diethylzinc/water/optically active ether, or diethylzinc/optically active amine were employed as catalysts, the resulting polymer and the recovered monomer were optically active. However, using a catalyst system composed of (ferric chloride-propylene oxide) complex/water/*d*-bornyl ethyl ether, the recovered monomer was shown to be optically active while the resulting polymer was not. These authors were led to the conclusion that the propagation consists of two successive steps, coordination adsorption and ring opening, and that the relative rates of polymerization of *D*- and *L*-monomers are controlled chiefly by the coordination-adsorption step. Thus, by considering the different possibilities of the coordination-adsorption and ring opening steps, a relationship between the propagation and the nature of recovered monomer and resulting polymer can be established.

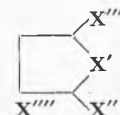
TSURUTA and co-workers¹³ copolymerized *D*- and *L*-propylene oxide of various compositions with either diethylzinc/methanol or potassium hydroxide as catalyst. In each case the optical activity of the recovered monomer was found equal to that of the starting monomer and a linear relation was obtained between the optical activity of the resulting polymer and that of the starting monomer. However, the crystalline fraction showed a greater optical rotation than the amorphous fraction of the polymer prepared with diethylzinc/methanol catalyst, which is attributed to a preferred consumption of one antipode during polymerization.

The possibility of achieving asymmetric induction by copolymerizing racemic propylene oxide with another racemic comonomer in the presence of an asymmetric catalyst was examined by MATSUMURA and collaborators¹⁴ through the synthesis of an optically active copolymer from *D*-*L*-propylene oxide and optically inactive 3-phenyl-1⁴-tetrahydrophthalic anhydride using diethylzinc/*d*-borneol as catalyst. CHU and PRICE reported the polymerization of racemic propylene oxide with optically active catalysts such as zinc dichloride-aluminium tri-isopropoxide, diethyl zinc-water complexed with poly-*L*-propylene oxide or aluminium *L*-propylene glycolate-zinc dichloride. They attributed the optical activities of the polymers to optically active end groups derived from *L*-propylene oxide.

TSURUTA and his collaborators polymerized *N*-carboxy-*DL*- α -alanine anhydride by the action of *D*-borneol, *L*-menthol or tri-ethyl aluminum complexed with *D*-borneol. The polymers obtained were optically active. While the optical rotation of a typical polymer was dextrorotatory in dichloroacetic acid, it was levorotatory in chloroform-dichloroacetic acid.

Summarizing it can be stated that the following cases have been studied to date with more or less effort:

- 1) optically inactive monomers ($\text{CH}_2=\text{CXX}'$) with optically active catalysts;
- 2) optically active monomer ($\text{CH}_2=\text{CXX}'$, *X* or *X'* optically active) with optically inactive catalysts;
- 3) optically inactive monomers with optically active catalysts;



- 4) optically inactive monomer ($\text{XCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHX}'$) with optically active catalysts;
- 5) racemic α -olefins with optically active catalysts;
- 6) racemic propylene oxide with optically active catalysts;
- 7) partially optically active propylene oxide with optically inactive catalysts; and
- 8) racemic propylene oxide and a racemic comonomer with optically active catalysts.

¹² Cp. J. FURUKAWA *et al.*, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 215, 230.

¹³ T. TSURUTA *et al.*, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 191.

¹⁴ K. MATSUMURA *et al.*, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 258.

Assoziation von Makromolekülen

Von HANS-GEORG ELIAS und ROLF BAREISS

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Methods to determine the association of macromolecules and to calculate the molecular weight of the unimer M_I , the equilibrium constant of association and the virial coefficients for different models are discussed. Association is defined as a reversible combination of molecules to larger particle units and is to be distinguished from aggregation involving an irreversible process. Association can be observed in good solvents, i.e. for positive second virial coefficients, too. Formulas are derived for the two limiting cases of association, closed association $N M_I \rightleftharpoons M_N$, and open association with the consecutive processes $2 M_I \rightleftharpoons M_{II}$, $M_{II} + M_I \rightleftharpoons M_{III}$, etc. and identical equilibrium constants for all steps, which enable the calculation of molecular data from the concentration dependance of apparent molecular weights for number average and weight average methods. Molecular motives for the association processes are discussed on the basis of available literature data.

1. Einleitung

Die makromolekulare Chemie entwickelte sich aus der Auseinandersetzung mit den Begriffen des Moleküls und des Teilchens als Molekülverband. An sorgfältig ausgewählten Modellsubstanzen konnte vor allem H. STAUDINGER mit chemischen Methoden zeigen, daß echte Makromoleküle existieren. Die Erfahrungen der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß sich jedoch häufig echte Makromoleküle auch dann in Lösung zu größeren Teilchenverbänden zusammenlagern können, wenn die «chemische Erfahrung» an niedermolekularen Substanzen dies nicht vorhersehen ließ. Die Problemstellung hat sich demgemäß gegenüber den Anfangstagen der makromolekularen Chemie verschoben. Die Frage, ob der kolloide Charakter einer Substanz durch Vereinigung kleiner Moleküle zu größeren Teilchenverbänden zustande kommt oder aber durch das Makromolekül bedingt ist, wurde abgelöst durch die Frage, ob der kolloide Charakter *allein* durch die Eigenschaften des isolierten Makromoleküls erklärbar ist.

Es erscheint zweckmäßig, jede Zusammenlagerung von Molekülen zu größeren physikalischen Teilchenverbänden als *Multimerisation* zu bezeichnen¹. Die nicht multimerisierten Moleküle werden Unimer, die multimerisierten entsprechend Multimer genannt. Der in einigen Gebieten der Chemie noch für Multimerisationen verwendete Ausdruck «Polymerisation» sollte nicht

mehr benutzt werden, da als Polymerisation die Zusammenlagerung von Monomeren zu Polymeren unter Ausbildung chemischer Bindungen definiert wurde². Der Multimerisationsgrad Z (die Zähligkeit) gibt die mittlere Zahl der in den Teilchen vereinigten Moleküle an, schließt somit auch das Unimer ein. Der experimentell bestimmte Multimerisationsgrad ist damit ein konzentrationsabhängiger Mittelwert, wobei in formaler Analogie zu der bei Polymerisationsgraden gebräuchlichen Nomenklatur Zahlenmittel Z_n , Gewichtsmittel Z_w , z -Mittel Z_z usw. der Multimerisationsgrade definiert werden können. Diese Z -Werte sind somit scheinbare Zähligkeiten, bei denen z.B. der Index n nur angibt, daß die Messung mit einer Zahlenmittelmethode erfolgte. Z_n , Z_w usw. sind also keine wahren Zahlenmittel, Gewichtsmittel usw. (vgl. dazu auch³).

Die Multimerisation kann in zwei Untergruppen eingeteilt werden: *Assoziation* und *Aggregation*. Als Assoziation wird die reversible, als Aggregation die irreversible Zusammenlagerung von Molekülen zu Multimeren definiert. Ein in einem bestimmten Lösungsmittel bei konstanter Temperatur entstandenes Multimer wird also bei einer Konzentrationsänderung über einen genügend großen Bereich (vgl. weiter unten) seinen Multimerisationsgrad ändern, ein Aggregat dagegen nicht. Da die Einstellung der Assoziationsgleichgewichte und die Bildung der Aggregate u.U. Zeiten erfordern, die größer als die Beobachtungszeit sind, gilt diese Aussage allerdings nur für unendlich lange Zeiten. Die Einstellzeiten können bei Makromolekülen sehr groß sein. Bei Polyäthylenglykolen wurden z.B. Zeiten von 40 bis 70 Stunden⁴, bei Methylcellulosen von 30 bis 50 Stunden⁵ und bei Cellulosenitrat von etwa sechs Tagen berichtet⁶.

Bei irreversiblen Prozessen können u.U. so stabile Aggregate entstehen, daß sie auch beim Zufügen anderer Lösungsmittel noch stabil bleiben, d.h. ihren Multimerisationsgrad nicht ändern (vgl. z.B. das Verhalten von Polyvinylchlorid⁷). Beim Polyvinylchlorid wird das Aggregationsverhalten in Butanon auch durch eine Än-

² Deutschsprachige Nomenklaturkommission, *Makromol. Chem.* 38 (1960) 1.

³ H.-G. ELIAS und M. KALFUS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

⁴ U. GRUBER und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 78 (1964) 58.

⁵ W. KUHN, P. MOSER und H. MAJER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 770.

⁶ J. SCHURZ, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Klasse Chem. Geol. Biol.* 1965 (Nr. 3) 113.

⁷ J. HENGSTENBERG und E. SCHUCH, *Makromol. Chem.* 74 (1964) 55.

¹ H.-G. ELIAS, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1018.

derung der Temperatur nur wenig beeinflußt, in Dioxan dagegen stark⁸.

Die Ausdrücke «Assoziat» und «Aggregat» werden in der Literatur in unterschiedlichem Sinne verwendet, teilweise ohne Differenzierung. Andere Autoren bezeichnen z.B. Multimere von niedrigem Multimerisationsgrad als Assoziat, solche von hohem als Aggregat⁹.

Es ist ferner zweckmäßig, die Tendenz zur Multimerisation auf die Funktionalität des untersuchten Moleküls hinsichtlich der Multimerbildung zu beziehen. Die Funktionalität gibt an, wieviel potentiell multimerisationsfähige Gruppen pro Molekül vorhanden sind. In Analogie zu den Verhältnissen bei Polykondensationen und Polymerisationen ist zu erwarten, daß bei Funktionalitäten von drei und höher im Prinzip Netzwerkbildung (Gelbildung) auftreten kann. Derartige Gelbildungen sind z.B. von der Gelatine in wässrigen Salzlösungen¹⁰, Acrylsäurekopolymeren in Wasser¹¹ und von Cellulosenitrat in Äthanol¹² bekannt. Grundsätzlich damit verwandt ist die Bildung von Mikrokristalliten, solange sie noch nicht zur Phasentrennung führt.

Alle molekularen Prozesse, die in der niedermolekularen Chemie zur Multimerisation führen, werden dies in gleicher Weise auch in der makromolekularen Chemie tun. Hydroxyl- oder carboxylgruppenhaltige Polymere werden z.B. in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel multimerisieren, vorausgesetzt, daß der Anteil dieser Gruppen so gering ist, daß sich das Molekül noch in ihnen löst. Das Ausmaß der Multimerisation kann hier durch die bekannten gruppenspezifischen Methoden der Spektroskopie ermittelt werden, wobei bekanntlich auch in vielen Fällen zwischen inter- und intramolekularen Effekten unterschieden werden kann. Gruppenspezifische Methoden versagen aber oft bei der Untersuchung der Multimerisation von Makromolekülen. Beispielsweise genügt im Prinzip die intermolekulare Wechselwirkung von je zwei Gruppen eines Moleküls, um eine Multimerisation hervorzurufen. Bei einem Polymerisationsgrad von 10000 und zwei multimerisationsfähigen Gruppen pro Molekül sind gruppenspezifische Methoden in der Regel zu wenig empfindlich, um eine solche Multimerisation noch erkennen zu lassen. Aus Infrarotmessungen wurde z.B. bei Polyäthylenglykolen in Tetrachlorkohlenstoff auf eine rein intramolekulare Assoziation der Hydroxylengruppen zu den mittelständigen Äthergruppen geschlossen¹³, während dampfdruckosmotische Molekulargewichtsbestimmungen die Anwesenheit intermolekularer Assoziationen zeigten¹⁴⁻¹⁶. Durch die vielen in einem Makromolekül vereinigten Bausteine können ferner sehr schwache Wechselwirkungseffekte pro Gruppe noch durchaus zu Multimerisationen von Molekülen führen, da die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Lösen vieler solcher schwacher physikalischer Bindungen sehr gering ist. Andere Multimerisationen sind im wesentlichen durch entropische Effekte bedingt, d.h. Änderungen der Ordnung der Moleküle des umge-

benden Lösungsmittels, Konformationsänderungen des Makromoleküls und/oder Desolvatationserscheinungen.

Zur Untersuchung der Multimerisation von Makromolekülen muß man daher in der Regel nicht gruppenspezifische, sondern molekülspezifische Methoden anwenden. Molekülspezifische Methoden sind empfindlich auf Multimerisationen, die Interpretation der erhaltenen Meßdaten wird aber durch die ebenfalls mit erfaßten anderen Wechselwirkungen erschwert. Zur quantitativen Auswertung molekülspezifischer Daten muß außerdem stets ein Modell zugrunde gelegt werden.

2. Molekülspezifische Methoden

Molekülspezifische Methoden sprechen auf das Molekulargewicht und die Wechselwirkungen in Lösung an. Bei endlichen Konzentrationen stellt darum das aus der Meßgröße mit einer Idealformel (z.B. van't Hoff'sches Gesetz) berechnete Molekulargewicht ein scheinbares Molekulargewicht M_{app} dar, das noch auf die Konzentration $c \rightarrow 0$ extrapoliert werden muß. Für Nichtelektrolyte gilt immer

$$(1) \quad 1/(M_r)_{app} = 1/M_r + {}^r\beta c + \dots,$$

wobei r für die verschiedenen Mittelwerte (Zahlenmittel $r = n$, Gewichtsmittel $r = w$ usw.) des Molekulargewichtes und ${}^r\beta$ für die vom 2. Virialkoeffizienten A_2 abhängigen Parameter steht. Bei Messungen des osmotischen Druckes π wird z.B. $(M_r)_{app} = (M_n)_{app} = RTc/\pi$, $M_r = M_n$ und ${}^r\beta = A_2/RT$. Bei Lichtstreuungsmessungen erhält man $(M_r)_{app} = (M_w)_{app} = R/Kc$, $M_r = M_w$ und ${}^r\beta = 2A_2$. Bei diesen Beziehungen ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c die Konzentration des Gelösten in g/ml, K eine optische Konstante und R die reduzierte Streulichtintensität. Für molekulareinheitliche Gelöste ($M_w/M_n = 1$) sind die A_2 -Werte aller Methoden identisch, für molekularuneinheitliche Substanzen dagegen je nach Methode komplizierte Mittelwerte.

Der 2. Virialkoeffizient A_2 hängt von den Wechselwirkungen aller Lösungsteilnehmer sowie dem Molekulargewicht und der Bruttokonformation des Gelösten in Lösung (der Molekülgestalt) ab. Lösungsmittel, die ein positives A_2 hervorrufen, werden als gute Lösungsmittel, Lösungsmittel mit $A_2 = 0$ als Theta-Lösungsmittel bezeichnet. Wasser und Dimethylformamid sind z.B. gute Lösungsmittel für Polyäthylenglykole (Abb. 1).

⁸ P. DOTY, H. WAGNER und S. SINGER, *J. Physic. Coll. Chem.* 51 (1947) 32.

⁹ M. J. KRONMAN und R. E. ANDREOTTI, *Biochemistry* 3 (1964) 1145.

¹⁰ H. BOEDTKER und P. DOTY, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 968.

¹¹ J. S. YUDELSON und R. E. MACK, *J. Polymer Sci. [A]* 2 (1964) 4683.

¹² S. NEWMAN, W. R. KRIGBAUM und D. K. CARPENTER, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 648.

¹³ G. LANGBEIN, *Kolloid-Z. Polymere* 203 (1965) 1.

¹⁴ H.-G. ELIAS und H. LYS, *Makromol. Chem.* 96 (1966) 64.

¹⁵ H.-G. ELIAS und H. LYS, *Makromol. Chem.* 92 (1966) 1.

¹⁶ H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

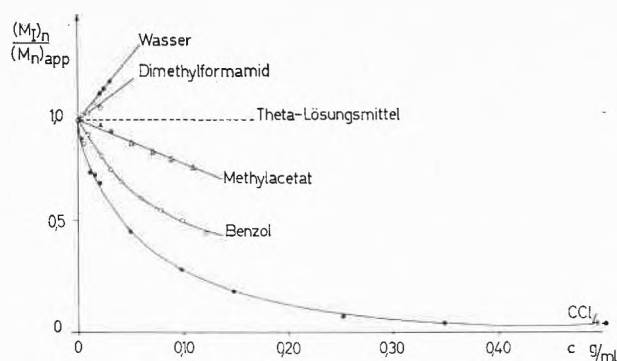


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit reduzierter scheinbarer Zahlenmittel des Molekulargewichtes $(M_1)_n/(M_n)_{app}$ eines Polyäthylenglykols AG 400-X mit $(M_1)_n = 405$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C nach dampfdruckosmotischen Messungen^{14,15}

In der Regel wird angenommen, daß die Neigung zur Multimerisation mit fallendem A_2 zunimmt⁸, da dann die Kontakte Polymer/Polymer gegenüber den Kontakten Polymer/Lösungsmittel begünstigt werden. Ein positives A_2 wird daher oft als Beweis für die Abwesenheit von Multimerisation angesehen. Ein Gedankenexperiment zeigt jedoch, daß dieser Schluß nicht zutreffend sein kann. Löst man z. B. α,ω -Glykol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{100}-\text{OH}$ in einem Kohlenwasserstoff, so wird man nach der chemischen Erfahrung Assoziation der Hydroxylendgruppen erwarten können. Hydroxylgruppen weisen eine Wechselwirkungsenergie von ungefähr 10 kcal/Mol Bindung auf. Andererseits wird man eine Wechselwirkung von ungefähr 1 kcal/Mol Bindung zwischen den mittelständigen Methylengruppen der Ketten und den Lösungsmittelmolekülen zu erwarten haben. Die Wechselwirkung Polymer/Lösungsmittel mit $100 \cdot 1$ kcal/Mol wird also die Wechselwirkung Hydroxyl/Hydroxyl mit $2 \cdot 10$ kcal/Mol weit überwiegen. Obwohl es sich um ein gutes Lösungsmittel mit positivem A_2 handelt, ist gleichwohl Assoziation zu erwarten.

Der 2. Virialkoeffizient ist auf das Mol Makromolekül und nicht etwa auf das Moläquivalent Grundbaustein bezogen, wie man auch aus der Molekulargewichtsabhängigkeit des Virialkoeffizienten erkennt. Es ist darum zweckmäßig, die Wechselwirkungen pro Teilchen von der Änderung der relativen Anzahl der Moleküle mit der Konzentration durch Assoziationen zu trennen. Bei multimerisierenden Substanzen besteht also bei verdünnten Lösungen der nichtideale Term der Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der reziproken scheinbaren Molekulargewichte aus zwei Teilen: ein Term gibt die relative Änderung der Molekülzahl mit der Konzentration durch Multimerisation an und enthält somit die Gleichgewichtskonstante der Assoziation, während ein anderer, der eigentliche Virialterm, alle Wechselwirkungsglieder zusammenfaßt.

Modellrechnungen an dimerisierenden Systemen¹ zeigten in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß bei kleinen Konzentrationen der Assoziationsterm, bei großen Konzentrationen dagegen der Virialterm über-

wiegt. Der Assoziationsterm führt zu einer Abnahme der reziproken scheinbaren Molekulargewichte mit der Konzentration. Er ist von einem negativen 2. Virialkoeffizienten dadurch zu unterscheiden, daß diese Abnahme nicht linear mit der Konzentration ist. Ein solches Verhalten ist z. B. für Polyäthylenglykol in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff deutlich ausgeprägt (Abb. 1). Beim Methylacetat als Lösungsmittel kann anhand der Meßdaten wegen des begrenzten Meßbereiches nicht entschieden werden, ob der Abfall von $1/(M_n)_{app}$ mit steigender Konzentration c auf Assoziation oder einen negativen 2. Virialkoeffizienten zurückzuführen ist.

Der Virialterm kann die Konzentrationsabhängigkeit der reziproken scheinbaren Molekulargewichte bei assoziierenden Substanzen wie folgt beeinflussen. Negative 2. Virialkoeffizienten sollten zu einem weiteren Abfall der $1/M_{app}$ -Werte führen. Bei Theta-Lösungsmitteln sollten die $1/M_{app}$ -Werte bei hohen Konzentrationen unabhängig von der Konzentration werden, Polyäthylenglykole in CCl_4 scheinen im Theta-Zustand vorzuliegen (Abb. 1). Positive 2. Virialkoeffizienten sollten bei einem bestimmten Assoziationstyp (vgl. weiter unten) schließlich zu einer Kurve mit Minimum führen, wie es z. B. für Polyharnstoffe in 98prozentiger Ameisensäure + 4 Gew. % KCl gefunden wurde¹⁷. Ein gleiches Verhalten wird auch beim Triglykol in Acetonitril mit Gewichtsmittelmethoden gefunden, während das Minimum bei den dampfdruckosmotischen Messungen wegen des begrenzten Meßbereiches nicht erreicht werden konnte¹⁵.

Das Gegen- oder auch Miteinanderwirken von Assoziationsterm und Virialterm kann Auswertungs- und Interpretationsschwierigkeiten hervorrufen. In sehr vielen Fällen ist bei assoziierenden Substanzen mit positiven Virialkoeffizienten das Minimum der $1/M_{app} = f(c)$ -Kurve meßtechnisch nicht zugänglich. Bei unbekanntem Molekulargewicht des Unipolymeren wird die Assoziation in diesem Fall überhaupt nicht entdeckt und folglich ein viel zu hohes Molekulargewicht berechnet. Der Polymolekularitätsindex M_w/M_n wird dann viel zu hoch gefunden und so eine breite Molekulargewichtsverteilung vorgetäuscht⁸. Die Prüfung auf Assoziation durch Wechsel der Temperatur ist in der Regel unzuverlässig (vgl. weiter unten); während ein Wechsel des Lösungsmittels erfolgversprechender, aber auch nicht völlig sicher ist. Das Minimum kann bei Messungen mit kolligativen Methoden leichter entdeckt werden als beim Arbeiten mit Gewichtsmittelmethoden, da es bei kolligativen Methoden bei höheren Konzentrationen liegen muß¹.

Minima in der $1/M_{app} = f(c)$ -Funktion können jedoch im Prinzip nicht nur durch einen Assoziationsterm und einen positiven 2. Virialkoeffizienten, sondern auch durch einen negativen 2. Virialkoeffizienten und einen positiven 3. Virialkoeffizienten hervorgerufen werden. Im allgemeinen ist ein Einfluß des 3. Virialkoeffizienten jedoch

¹⁷ J. FEISST und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 82 (1965) 78.

erst bei hohen Konzentrationen zu erwarten. Beim Triglykol in Acetonitril wird er z. B. erst bei Konzentrationen von etwa 40% merklich¹⁵. Mit steigendem Molekulargewicht verschiebt sich diese Einflußgrenze bei polymerhomologen Reihen zu immer kleineren Konzentrationen, und es ist von Fall zu Fall abzuklären, welche Interpretation vorzunehmen ist. Der Entscheid kann in der Regel durch eine quantitative Auswertung der Daten nach einem der physikalischen Modelle (Abschnitte 3 bis 5) getroffen werden. In allen bekannten, gründlich untersuchten Fällen fiel der Entscheid jedoch immer zugunsten der Kombination von Assoziationsterm und positiven 2. Virialkoeffizienten aus, so beim Insulin in wässrigen Salzlösungen¹⁸, beim Polyäthylenglykol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan und Acetonitril¹⁴, beim Polydimethylsiloxan in Chloroform und Toluol¹⁹ und beim Polypropylen in Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, CCl₄ usw.²⁰

Bei der Auswertung von Messungen nach den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes muß u. U. auf Sekundäreffekte geachtet werden. Die voraussetzungsfreieste Methode ist die Membranosmometrie, stören kann hier nur der Donnan-Effekt, wenn Lösungsmittel aus mehreren Komponenten verwendet werden. Bei dampfdruckosmotischen Messungen ist besonders auf die Zeitabhängigkeit der Werte zu achten²¹. Bei Streulicht- und Ultrazentrifugen-Messungen tritt beim Arbeiten in Mischlösungen Vorzugssolvatation einer Lösungsmittelkomponente auf. Bei Ultrazentrifugenmessungen kann außerdem wegen des in der Zelle herrschenden hydrostatischen Druckes das Assoziationsgleichgewicht verschoben werden, wenn die Assoziation mit einer Volumänderung verbunden ist²².

Beim Arbeiten mit indirekt auf das Molekulargewicht ansprechenden Methoden sollten im Prinzip für die Konzentrationsabhängigkeit der Meßgrößen die gleichen Verhältnisse wie für die Molekulargewichtsverfahren erhalten werden. Der Sedimentationskoeffizient s von β -Lactoglobulin geht z. B. unter bestimmten Bedingungen durch ein Maximum²³, da hier s dem Teilchengewicht proportional ist. Ein analoges Verhalten wurde beim Protein des Tabakmosaikvirus beobachtet²⁴.

Der Staudinger-Index $[\eta]$ wurde in den vergangenen Jahren viel zum Nachweis der Assoziation verwendet, nachdem die klassischen Arbeiten von H. STAUDINGER einen großen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit von $[\eta]$ bei assoziierenden und nichtassoziierenden niedermolekularen Substanzen aufgezeigt hatten. Diese

Befunde wurden ziemlich kritiklos auch auf das Problem der assoziierenden makromolekularen Substanzen übertragen, z. B. bei Polypeptiden^{25, 26}. In anderen Arbeiten wurde jedoch darauf hingewiesen, daß die Temperatur- oder Lösungsmittelabhängigkeit von $[\eta]$ kein gutes Kriterium für oder gegen die Anwesenheit von Assoziation ist^{5, 8, 20, 27, 28}. Ein Polystyrol mit wenigen polaren Gruppen (OH oder SO₃⁻) war z. B. in Toluol assoziiert, in Dioxan jedoch nicht, wobei sich der Staudinger-Index um 30%, das scheinbare Molekulargewicht aber um 1200% änderte²⁷. Auch bei der Assoziation von Polypropylen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben sich nur geringfügige Unterschiede für den Staudinger-Index²⁰. Ein solcher Befund ist nicht unerwartet, da der Staudinger-Index $[\eta]$ entgegen einer offenbar weit verbreiteten Meinung (vgl. z. B.²⁹) nicht eine Eigenschaft von Molekülen bei unendlicher Verdünnung darstellt, sondern vielmehr ein Proportionalitätsfaktor für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität η ist:

$$(2) \quad \eta = \eta_0 + [\eta] \cdot \eta_0 \cdot c + k\eta_0[\eta]^2 c^2 + \dots$$

Die in der Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität

$$(3) \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = \eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c + \dots$$

auftretende Huggins-Konstante k kann ebenfalls nur gelegentlich als Hinweis auf Assoziation herangezogen werden. Werte über 0,5 deuten bei korrekter Auswertung³⁰ immer mit Sicherheit auf Assoziation²⁸, während Werte unter 0,5 kein Beweis für die Abwesenheit von Assoziationen sind^{21, 28}.

Besonders brauchbar zum qualitativen Nachweis der Assoziation scheint die Methode der Strömungsdoppelbrechung zu sein, da sie stark auf höhere Momente der Teilchengewichte anspricht³¹. Bei der Rotationsdispersion kann aus der Wellenlängenabhängigkeit der spezifischen Aktivität ebenfalls auf Assoziation geschlossen werden, so z. B. beim Poly- γ -benzyl-L-glutamat in Chloroform³² oder bei der Methylcellulose in Wasser³³. In einer älteren Arbeit wurde aus der Änderung von Diffusion und Leitfähigkeit nach Gefrieren und Auf-

¹⁸ P. DOTY, M. GELLERT und B. RABINOVITCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2065.

¹⁹ G. ADANK und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

²⁰ H.-G. ELIAS und H. DIETSCHI, *Makromol. Chem.*, im Druck.

²¹ H. DIETSCHI, H. LYS und H.-G. ELIAS, in Vorbereitung.

²² K. O. PEDERSEN, in T. SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, *Die Ultrazentrifuge*, Verlag Steinkopff, Leipzig 1940, S. 54 ff.

²³ S. N. TIMASHEFF und R. TOWNEND, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 464.

²⁴ C. L. STEVENS und M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 4 (1965) 31.

²⁵ H. TOMPA, *Mh. Chem.* 86 (1955) 348.

²⁶ J. W. BREITENBACH, K. ALLINGER und A. KOREF, *Mh. Chem.* 86 (1955) 269.

²⁷ Q. A. TREMENTOZZI, R. F. STEINER und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2070.

²⁸ H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

²⁹ G. ALLEN, C. BOOTH und C. PRICE, *Polymer* 7 (1966) 167.

³⁰ F. IBRAHIM und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 76 (1964) 1; F. IBRAHIM, *J. Polymer Sci. [A]* 3 (1965) 469.

³¹ A. PETERLIN, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 224; U. DAUM und H. JANESCHITZ-KRIEGL, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prag 1965*, preprint no. 4.

³² J. T. YOUNG und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 761.

³³ W. B. NEELY, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4354.

tauen einer Lösung von Polyacrylsäure auf Aggregation geschlossen³⁴.

3. Physikalische Modelle

Bei der Assoziation können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Die *geschlossene Assoziation* gibt einen «Alles-oder-Nichts»-Mechanismus wieder, bei dem das Gleichgewicht zwischen N -Molekülen des Unimers mit dem Molekulargewicht M_I und dem entsprechenden Multimer mit dem Teilchengewicht M_N beschrieben wird:



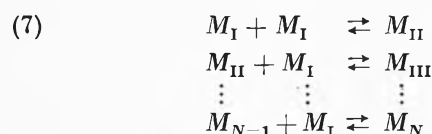
Die Gleichgewichtskonstante K der geschlossenen (g) Assoziation (von $1 \rightarrow N$) lautet auf Molbasis n

$$(5) \quad ({}^n K_g)_{1,N} = [M_N]/[M_I]^N \quad [\ell^{N-1}/\text{mol}^{N-1}]$$

und auf Massenbasis w

$$(6) \quad ({}^w K_g)_{1,N} = c_N/c_I^N \\ = ({}^n K_g)_{1,N} \cdot N/(M_I)^{N-1} \quad [\ell^{N-1}/g^{N-1}].$$

Als *offene Assoziation* (o) kann man einen konsekutiven Prozeß definieren, bei dem man immer auf das Gleichgewicht zwischen dem $(N-1)$. Multimer und dem N -ten Multimer bezieht:



mit den Gleichgewichtskonstanten auf Molbasis

$$(8) \quad \begin{array}{ll} ({}^n K_o)_{1,2} = [M_{II}]/[M_I]^2 & \ell/\text{mol} \\ ({}^n K_o)_{2,3} = [M_{III}]/([M_{II}][M_I]) & \ell/\text{mol} \\ \vdots & \vdots \\ ({}^n K_o)_{N-1,N} = [M_N]/([M_{N-1}][M_I]) & \ell/\text{mol} \end{array}$$

bzw. auf Massenbasis

$$(9) \quad \begin{array}{ll} ({}^w K_o)_{1,2} = c_{II}/c_I^2 = 2 \cdot 10^3 ({}^n K_o)_{1,2}/(M_I)_n & \text{ml/g} \\ ({}^w K_o)_{2,3} = c_{III}/c_{II} \cdot c_I = (3 \cdot 10^3 ({}^n K_o)_{2,3})/(2(M_I)_n) & \text{ml/g} \\ \vdots & \vdots \\ ({}^w K_o)_{N-1,N} = (10^3 N ({}^n K_o)_{N-1,N})/((N-1)(M_I)_n) & \text{ml/g} \end{array}$$

Die Gleichgewichtskonstanten beider Modelle lassen sich ineinander umrechnen, z. B. bei der geschlossenen Assoziation von $I \rightarrow N$ und der offenen Assoziation mit für alle Stufen identischen Gleichgewichtskonstanten $({}^n K_o)_{1,2} = ({}^n K_o)_{2,3} \dots = ({}^n K_o)_{N-1,N}$

$$(10) \quad ({}^n K_g)_{1,N} = ({}^n K_o)^{N-1}$$

oder z. B. für eine gekoppelte geschlossene Assoziation $I \rightarrow II \rightarrow IV$ und den entsprechenden offenen Assoziationen

$$(11) \quad ({}^n K_g)_{1,4} [M_I]^4 = ({}^n K_g)_{2,4} [M_{II}]^2 \\ = ({}^n K_g)_{2,4} ({}^n K_g)_{1,2}^2 [M_I]^2 \\ = ({}^n K_o)_{3,4} ({}^n K_o)_{2,3} ({}^n K_o)_{1,2} [M_I]^4 = ({}^n K_o)^3 [M_I]^4.$$

Bei beiden Modellen sind eine ganze Reihe von Übergängen möglich, wie die Behandlung einiger wichtiger Spezialfälle zeigt (vgl. weiter unten). Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der Unimeren und der Multimeren und die der Molekulargewichte und Assoziationsgrade ist im Prinzip derjenigen polynuklearer Komplexe oder der von Polymerisationsgleichgewichten verwandt. Sie unterscheidet sich von diesen Ansätzen aber in einigen wesentlichen Punkten:

1. Bei Molekulargewichtsbestimmungen wird der Anteil *aller* Teilchen des Gelösten erfaßt; die Methode hat also sozusagen keine Sonde für das Unimer.

2. Die Molkonzentrationen sind nicht bekannt, da das Molekulargewicht in der Regel unbekannt ist und erst durch die Molekulargewichtsbestimmung ermittelt werden soll.

3. Die Methoden sprechen auf verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichtes an. Da die Gleichgewichtskonstanten aber in der Regel sinnvoll auf die Molzahl und nicht auf den Massenanteil normiert werden, ergeben sich selbst bei molekulareinheitlichem Unimer u. U. komplizierte Ausdrücke für Methoden, die das Gewichtsmittel oder höhere Mittel des Molekulargewichtes liefern.

4. Bei molekularuneinheitlichem Unimer werden die Verhältnisse für die höheren Mittelwerte durch den Einfluß der Polymolekularität weiter kompliziert.

5. Für endliche Konzentrationen ist immer der Virialkoeffizient zu berücksichtigen. Über den Einfluß der Polymolekularität auf den 2. Virialkoeffizienten liegen selbst bei nichtassoziierenden Systemen kaum Untersuchungen vor. Bei Assoziationen ist die zusätzliche Änderung der Virialkoeffizienten durch die wahrscheinlich sich ändernde Molekülform unbekannt, ebenso wie der relative Anteil der Kreuzvirialkoeffizienten³⁵.

Die in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen c_i sind in g/ml, die Massenanteile w_i mit der Dimension 1 und die molaren Konzentrationen $[M_i]$ in mol/l mit den Normierungen

$$(12) \quad c = \sum_i c_i; \quad \sum_i w_i = 1$$

und der gegenseitigen Umrechnung mit dem Molekulargewicht M_i

$$(13) \quad [M_i] = 10^3 c_i / M_i$$

³⁴ C. ENDOH, F. E. M. LANGE und F. F. NORD, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 2004.

³⁵ N. P. MARKUZIN, *Zh. Fiz. Khim.* 39 (1965) 180, übersetzt in Russ. *J. Physic. Chem.* 39 (1965) 92.

angegeben. Als scheinbares Molekulargewicht M_{app} wird das bei endlichen Konzentrationen mit einer für ideale Lösungen gültigen Formel berechnete Molekulargewicht bezeichnet.

4. Offene Assoziation

4.1. Eine Gleichgewichtskonstante

Der einfachste Fall einer offenen Assoziation liegt vor, wenn die Gleichgewichtskonstanten auf Molbasis aller Stufen unabhängig vom Zahlenmittel Z_n des Multimerisationsgrades sind:

$$(14) \quad ({}^nK_o)_{1,2} = ({}^nK_o)_{2,3} = ({}^nK_o)_{3,4} = \dots = {}^nK_o.$$

Ein derartiger Fall tritt immer dann ein, wenn die Kontaktbildung unabhängig von der nächsten Kontaktstelle erfolgt, d.h. keine Nachbargruppeneffekte vorhanden sind. Assoziationen dieses Typs sind zu erwarten, wenn die Assoziation ausschließlich durch Endgruppen bewirkt wird. Für die Gleichgewichtskonstanten auf Massebasis ergibt sich mit der gleichen Annahme

$$(15) \quad (1/2)({}^wK_o)_{1,2} = (2/3)({}^wK_o)_{2,3} = \dots = ((N-1)/N)({}^wK_o)_{N-1,N}.$$

Im Gegensatz zu den Gleichgewichtskonstanten auf Molbasis nehmen also die Gleichgewichtskonstanten auf Massebasis bei der offenen Assoziation mit steigendem Assoziationsgrad ab, was jedoch nicht als Abnahme der Assoziationstendenz interpretiert werden darf. Molekular sinnvoll sind einzig Assoziationskonstanten auf Molbasis.

Das Problem der offenen Assoziation mit einer Gleichgewichtskonstanten wurde thermodynamisch zuerst von MEYER und VAN DER WYK³⁶ (vgl. auch^{37,38}), kinetisch von BLATZ und TOBOLSKY³⁹ durchgerechnet, in allen Arbeiten jedoch nur für den Theta-Fall und ohne Lösung für molekülspezifische Methoden. Für die totale Konzentration c des Gelösten ergibt sich aus der Summierung der Konzentrationen aller Assoziante i , einschließlich der des Unimeren c_1 , mit der immer zutreffenden Bedingung ${}^nK_o[M_I] < 1$

$$(16) \quad c = \sum_{i=1}^{i=i} c_i = \frac{c_1}{(1 - {}^nK_o[M_I])^2} = \frac{10^{-3}(M_I)_n[M_I]}{(1 - {}^nK_o[M_I])^2}$$

und für die totale molare Konzentration $[M]$ im Theta-Zustand

$$(17) \quad [M] = \sum_{i=1}^{i=i} [M_i] = \frac{10^3 c}{(M_n)_{app,\theta}} = \frac{[M_I]}{1 - {}^nK_o[M_I]}.$$

Durch Einsetzen von Gl. (16) in Gl. (17) erhält man für das Zahlenmittel der Zähligkeit im Theta-Zustand

$$(18) \quad Z_{n,\theta} = \frac{(M_n)_{app,\theta}}{(M_I)_n} = \frac{1}{1 - {}^nK_o[M_I]}.$$

Diese bereits früh abgeleiteten^{36,38} Beziehungen gestatten jedoch weder die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes $(M_I)_n$ des Unimeren noch die der Gleichgewichtskonstanten nK_o , ganz abgesehen davon, daß die Forderung des Theta-Zustandes in der Regel nicht erfüllt ist (vgl. Abb. 1). Bei bekanntem Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Unimeren läßt sich jedoch die Assoziationskonstante nK_o auf Molbasis über die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte ermitteln. Durch Kombination der Gleichungen (16) und (18) erhält man für den Theta-Zustand

$$(19) \quad Z_{n,\theta}(Z_{n,\theta} - 1) = 10^3 c ({}^nK_o) / (M_I)_n$$

bzw.

$$(19a) \quad (2Z_{n,\theta} - 1)^2 = 1 + 4 \cdot 10^3 ({}^nK_o / (M_I)_n) \cdot c,$$

die wegen der geringeren Streuung der Meßpunkte vorzuziehen ist. Für beliebige Lösungsmittel gilt analog zu Gl. (1)

$$(20) \quad \frac{1}{(M_n)_{app}} = \frac{1}{(M_n)_{app,\theta}} + \sum_{i=1}^{i=i} {}^n\beta_i c_i.$$

Das Problem bei beliebig guten Lösungsmitteln ist die Interpretation des Virialterms (vgl. weiter unten).

Bei unbekanntem Molekulargewicht des Unimeren lassen sich sowohl das Zahlenmittel des Molekulargewichtes $(M_I)_n$ als auch die Gleichgewichtskonstante nK_o der Assoziation über die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte im Theta-Fall bestimmen¹⁴. Aus den Gleichungen (18) und (19a) erhält man

$$(21) \quad (M_n)_{app,\theta} = (M_I)_n + 10^3 ({}^nK_o) (1 - {}^nK_o[M_I]) \cdot c.$$

Gl. (21) ist bei molekülspezifischen Methoden wegen der nicht getrennt ermittelbaren Konzentrationen $[M_I]$ des Unimeren nicht auswertbar. Aus Gleichungen (21) und (18) resultiert jedoch

$$(22) \quad (M_n)_{app,\theta} = (M_I)_n + 10^3 ({}^nK_o) (M_I)_n (c / (M_n)_{app,\theta}).$$

Durch Auftragen des direkt meßbaren scheinbaren Zahlenmittels des Molekulargewichtes im Theta-Zustand $(M_n)_{app,\theta}$ als Funktion des Quotienten $c / (M_n)_{app,\theta}$ gewinnt man aus dem Ordinatenabschnitt das Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Unimeren $(M_I)_n$ und aus der Neigung die Assoziationskonstante nK_o . Für ${}^nK_o[M_I] < 0,02$ geht Gl. (21) über in¹⁴

$$(23) \quad (M_n)_{app,\theta} = (M_I)_n + 10^3 ({}^nK_o) \cdot c.$$

Bei beliebigen Lösungsmitteln ist wiederum Gl. (20) heranzuziehen, die resultierende Beziehung zwischen $(M_n)_{app}$ und c wird dann aber schwierig zu überschauen. Wertet man Meßdaten nach Gl. (22) für gute Lösungsmittel aus (alle β_i positiv), so wird nicht eine Gerade,

³⁶ K.H. MEYER und A. VAN DER WYK, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 1321.

³⁷ H. KEMPTER und R. MECKE, *Z. physik. Chem. [B]* 46 (1940) 229.

³⁸ J. KREUZER, *Z. physik. Chem. [B]* 53 (1943) 213.

³⁹ P. J. BLATZ und A. V. TOBOLSKY, *J. Physic. Chem.* 49 (1945) 77.

sondern eine stetig gegen die Abszisse gekrümmte Kurve erhalten, deren positive Anfangsneigung die Assoziationskonstante enthält.

Experimentell findet man häufig (vgl.¹⁴), daß Gl. (23) über einen größeren Konzentrationsbereich gilt, als theoretisch zulässig ist. Dieser Effekt kommt durch eine Kompensation des Virialterms mit dem Glied $(1 - {}^nK_o[M_I])$ zustande. Die so ermittelten Assoziationskonstanten müssen dann zu niedrig ausfallen.

Die Ausdrücke für die kolligativen Methoden Gl. (18) bis (23) sind unabhängig von der Molekulargewichtsverteilung. Bei konstanter Zahl der assoziationsfähigen Gruppen pro Molekül sollten bei polymerhomologen Reihen die Gleichgewichtskonstanten nK_o unabhängig vom Molekulargewicht des Unimeren sein. Diese Forderung wurde bei Polyäthylenglykolen mit zwei Hydroxylendgruppen pro Molekül in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff experimentell bestätigt^{14,15}.

Bei Messungen des Molekulargewichts mit Gewichtsmittelmethoden erhält man unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten auf Molbasis für das scheinbare Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Theta-Zustand⁴⁰

$$(24) \quad (M_w)_{app,\theta} = (M_I)_w \frac{(1 + {}^nK_o[M_I])}{(1 - {}^nK_o[M_I])}$$

und daraus unter Berücksichtigung von Gl. (18) für das Gewichtsmittel der Zähligkeit im Theta-Zustand

$$(25) \quad Z_{w,\theta} = \frac{(M_w)_{app,\theta}}{(M_I)_w} = \frac{1 + {}^nK_o[M_I]}{1 - {}^nK_o[M_I]} = Z_{n,\theta} (1 + {}^nK_o[M_I]).$$

Bei Ersatz der nicht direkt meßbaren Molkonzentration $[M_I]$ des Unimeren durch die Gewichtskonzentration c [Gleichungen (13), (16) und (17)] geht Gl. (25) über in

$$(26) \quad \frac{(M_w)_{app,\theta}}{Z_{n,\theta}} = (M_I)_w + 10^3 ({}^nK_o) \frac{(M_I)_w}{(M_I)_n} \cdot \frac{1}{Z_{n,\theta}^2} \cdot c.$$

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte im Theta-Zustand läßt sich somit im Prinzip das Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Unimeren bestimmen, wenn die Beziehung zwischen Zahlenmittel und Gewichtsmittel der Zähligkeit bekannt ist. Diese Beziehung gewinnt man durch Kombination der Gleichungen (17) und (25)

$$(27) \quad 2 Z_{n,\theta} = Z_{w,\theta} + 1.$$

Durch Einsetzen von Gl. (27) in Gl. (26) erhält man für den Theta-Zustand

$$(28) \quad (M_w)_{app,\theta}^2 = (M_I)_w^2 + 4 \cdot 10^3 ({}^nK_o) ((M_I)_w^2 / (M_I)_n) \cdot c$$

bzw. für beliebige Lösungsmittel mit Gl. (1) für hohe Werte von $(4 \cdot 10^3 ({}^nK_o) \cdot c / (M_I)_n)$

$$(29) \quad \frac{c}{(M_w)_{app}^2} \cong \frac{(M_I)_n}{(M_I)_w^2 \cdot 4 \cdot 10^3 ({}^nK_o)} + (\sum \beta_i c_i)^2 \cdot c.$$

Für molekulareinheitliche Unimere und vom Partikelgewicht unabhängige Virialkoeffizienten β , wie es z. B. nach ZIMM für Stäbchen konstanter Dicke zutrifft⁴¹, geht Gl. (29) über in

$$(30) \quad \frac{c}{(M_w)_{app}^2} = \frac{1}{4 \cdot 10^3 M_I ({}^nK_o)} + \beta^2 \cdot c^3.$$

Durch Auftragen der linken Seite der Gl. (30) gegen die dritte Potenz der Konzentration kann man somit aus dem Ordinatenabschnitt bei bekanntem Molekulargewicht des Unimeren M_I die Assoziationskonstante auf Molbasis und aus der Neigung den 2. Virialkoeffizienten β erhalten, falls die Bedingungen der Gl. (29) erfüllt sind.

Die von REERINK⁴⁰ angegebene Beziehung für molekulareinheitliche Unimere im Theta-Zustand

$$(31) \quad (M_w)_{app,\theta} = 2 \cdot ({}^nK_o M_I c)^{0,5}$$

gilt nur bei hohen Konzentrationen, wie man durch Vergleich mit Gl. (28) erkennt. Seine für molekulareinheitliche Unimere in beliebigen Lösungsmitteln vorgeschlagene⁴² Gleichung

$$(32) \quad \frac{c^{0,5}}{(M_w)_{app}} = \frac{1}{2 ({}^nK_o M_I)^{0,5}} + \beta c^{3/2}$$

kommt durch Einsetzen der Näherung Gl. (31) in Gl. (1) zustande. Der Vergleich der Gleichungen (32) und (29) zeigt, daß die Reerinksche Beziehung noch ein zusätzliches Glied mit $c^{3/2}$ enthält, wodurch mindestens teilweise die Krümmung in seinen Diagrammen hervorgerufen sein könnte (vgl. Abb. 2 von⁴²). Gl. (31) kann natürlich nicht für $c \rightarrow 0$ gelten, da z. B. das Molekulargewicht stets endliche Werte aufweisen muß.

Bei Messungen mit Gewichtsmittelmethoden ist es gelegentlich zweckmäßig, die Gleichgewichtskonstanten der Assoziation nicht auf Mol-, sondern auf Massebasis zu beziehen. Beide Gruppen von Konstanten können für jede einzelne Stufe ineinander umgerechnet werden [Gl. (9)], so daß sich für einen konsekutiven Prozeß mit etwa gleich großen Konstanten auf Molbasis eine etwas kompliziertere Beziehung für die Konstanten auf Massebasis ergibt [Gl. (15)].

Nimmt man nun entgegen der physikalisch sinnvollen Gl. (14) gleich große Konstanten auf Massebasis an

$$(33) \quad ({}^wK_o)_{1,2} \equiv ({}^wK_o)_{2,3} \equiv ({}^wK_o)_{3,4} \equiv \dots \equiv ({}^wK_o^*),$$

so ist die resultierende Größe $({}^wK_o^*)$ keine echte Konstante mehr.

4.2. Mehrere Gleichgewichtskonstanten

Das einfachste Modell nimmt zwei verschiedene Gleichgewichtskonstanten an, eine für die Dimerisation

⁴⁰ H. REERINK, *Proceedings of the 3rd International Congress Surface Activity 1960*, Vol. 1, Sect. A, S. 255.

⁴¹ B. H. ZIMM, *J. Chem. Physics* 14 (1946) 164.

⁴² H. REERINK, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 217.

2 $M_I \rightleftharpoons M_{II}$ und eine gemeinsame Konstante für alle höheren Multimerisationen Dimer $\rightarrow$ Trimer, Trimer $\rightarrow$ Tetramer, Tetramer $\rightarrow$ Pentamer usw.:

$$(34) \quad ({}^nK_o)_{2,3} = ({}^nK_o)_{3,4} = ({}^nK_o)_{4,5} = \dots = {}^nK_o.$$

$$(35) \quad ({}^nK_o)_{1,2} \neq {}^nK_o.$$

Dieses Modell unterscheidet sich von dem Modell mit einer Gleichgewichtskonstanten außerdem noch durch die Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonstanten aller denkbaren Multimerisationen. Beim Modell mit einer Gleichgewichtskonstanten sind alle Gleichgewichtskonstanten gleich groß, und zwar nicht nur für Prozesse wie Tetramer $\rightarrow$ Pentamer, Pentamer $\rightarrow$ Hexamer usw., sondern auch für Prozesse wie 2 Dimer $\rightarrow$ Tetramer, Dimer + Trimer $\rightarrow$ Pentamer usw. Diese Gleichsetzung $({}^nK_o) = ({}^nK_o)_{1,2} = ({}^nK_o)_{2,3} = \dots = ({}^nK_g)_{2,4} = ({}^nK_g)_{3,5} = \dots$ trifft für das Modell mit zwei Gleichgewichtskonstanten nicht mehr zu. Für die Tetramerbildung gilt hier z. B.

$$(36) \quad ({}^nK_o)^2 / ({}^nK_o)_{1,2} = ({}^nK_g)_{2,4}.$$

Das Problem ist von verschiedenen Autoren^{38, 43-47} durchgerechnet worden, aber nicht im Hinblick auf Molekulargewichtsbestimmungen mit Einschluß des Unimeren. Für die totale Konzentration c erhält man^{46 *}

$$(37) \quad \frac{10^3 c}{(M_I)_n} = [M_I] + \frac{({}^nK_o)_{1,2} [M_I]^2}{1 - ({}^nK_o) [M_I]} + \frac{({}^nK_o)_{1,2} [M_I]^2}{(1 - ({}^nK_o) [M_I])^2}$$

und für die totale molare Konzentration $[M]$

$$(38) \quad \frac{10^3 c}{(M_n)_{app, \theta}} = [M] = [M_I] + \frac{({}^nK_o)_{1,2} [M_I]^2}{1 - ({}^nK_o) [M_I]}.$$

Grundsätzlich steht einer Behandlung mit mehr als zwei verschiedenen Gleichgewichtskonstanten nichts im Wege. Das Problem ist in der Literatur verschiedentlich behandelt worden^{48, 49, 53, 54}; die erhaltenen mathematischen Ausdrücke sind aber komplizierter. Beispiele mit begrenzter Zahl von Multimerisationsgraden sind aus der Proteinchemie bekannt^{50-52, 55, 56}; in der Regel kann jedoch nicht zwischen den Fällen der geschlossenen Assoziation und der offenen Assoziation unterschieden werden.

* Gl. (3) von⁴⁶ enthält einen Druckfehler.

⁴³ R. GINELL, *J. Colloid Sci.* 3 (1948) 1; 5 (1950) 99.

⁴⁴ R. GINELL, *J. Polymer Sci.* 7 (1951) 413.

⁴⁵ L. SAROTIA-MATHOT, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 8.

⁴⁶ A. V. TOBOLSKY und R. E. THACH, *J. Colloid Sci.* 17 (1962) 410.

⁴⁷ A. V. TOBOLSKY und A. EISENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 289.

⁴⁸ R. GINELL, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 60 (1955) 523.

⁴⁹ R. GINELL und J. SHURGAN, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 964.

⁵⁰ R. F. STEINER, *Arch. Biochem. Biophys.* 48 (1954) 400.

⁵¹ R. F. STEINER, *Arch. Biochem. Biophys.* 44 (1952) 120.

⁵² R. F. STEINER, *Arch. Biochem. Biophys.* 39 (1952) 333.

⁵³ J. W. GRYDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6196.

⁵⁴ E. N. LASSETTRE, *Chem. Rev.* 20 (1937) 259.

⁵⁵ H. SUND und K. WEBER, *Angew. Chem.* 78 (1966) 217.

⁵⁶ F. J. REITHEL, *Advances Protein Chem.* 18 (1963) 123.

Wie schwierig es ist, zwischen Fällen mit einer oder mehreren Gleichgewichtskonstanten zu entscheiden, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich. Die offene Assoziation bis zum Pentameren einschließlich ist von STEINER⁵² für Gewichtsmittelmethoden im Theta-Zustand und vier verschiedenen Gleichgewichtskonstanten $({}^nK_o)_{1,2}$, $({}^nK_o)_{2,3}$, $({}^nK_o)_{3,4}$ und $({}^nK_o)_{4,5}$ durchgerechnet worden. Sein Verfahren beruht darauf, die Zähligkeit $Z_{w, \theta}$ und die molare Konzentration des Unimeren für jede gemessene Konzentration c durch graphische Integration auszurechnen^{50, 52}. Das Molekulargewicht des Unimeren kann mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden und muß bekannt sein. Für Insulin gelingt es so, zwei Konstanten $({}^nK_o)_{1,2}$ und $({}^nK_o)_{2,3}$ anzugeben⁵¹. Die Meßwerte lassen sich jedoch auch durch Gl. (31) mit einer einzigen Gleichgewichtskonstanten nK_o wiedergeben (Abb. 2), wobei sogar das für diesen pH-Wert erwartete Molekulargewicht von etwa 12000 richtig erhalten wird. Gl. (31) ist aber nur eine Näherung für hohe Konzentrationen.

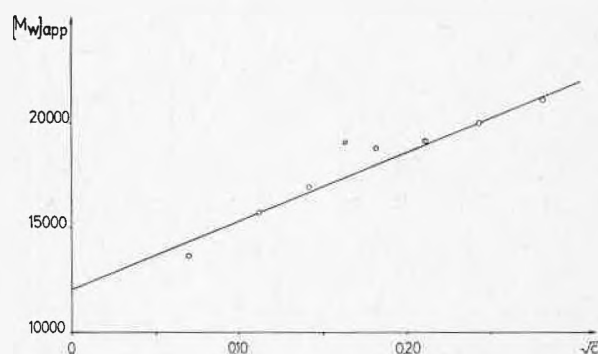


Abb. 2. Abhängigkeit scheinbarer Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $(M_w)_{app}$ von der Wurzel aus der Konzentration für Insulin beim pH = 2,06 bei 41°C (nach Meßwerten von⁵¹)

5. Geschlossene Assoziation

5.1. Eine Gleichgewichtskonstante

Das Modell der geschlossenen Assoziation wurde erstmals von JONES und BURY⁵⁷ benutzt, um die kritische Mizellkonzentration von Seifen zu erklären. Assoziationsgleichgewichte dieser Art wurden und werden aber hauptsächlich nicht durch direkte molekülspezifische Methoden untersucht, sondern durch indirekte Verfahren, wie Oberflächenspannung, Röntgenstreuung, Fluoreszenz usw. (vgl. z. B.^{57, 58}). Bei der geschlossenen Assoziation hängt im Gegensatz zur offenen der Assoziationsgrad N nicht von der Konzentration ab. Die Zähligkeiten Z variieren jedoch mit der Konzentration c , da sich die Konzentrationen c_I und c_N ändern. Durch Kombination der Gleichungen (5) und (13) erhält man eine Beziehung zwischen der Konzentration des Multimeren c_N und der Konzentration des Unimeren c_I

⁵⁷ E. R. JONES und CH. R. BURY, *Philos. Mag.* 4 (1927) 841.

⁵⁸ R. C. MURRAY und G. S. HARTLEY, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 183.

$$(39) \quad \log c_N = \log \frac{10^3(N-1)N(^nK_g)_{1,N}}{M_I^{N-1}} + N \cdot \log c_1.$$

c_N und c_1 sind durch molekülspezifische Methoden nicht unmittelbar meßbar. Die Durchrechnung ergibt für kolligative Verfahren und Theta-Bedingungen

$$(40) \quad \frac{1}{(M_{app})_{n,\theta}} = \frac{1}{(M_I)_n} - \frac{1}{(M_I)_n} \left(\frac{N-1}{N} \right) \cdot \frac{c_N}{c}.$$

Für hohe Assoziationsgrade wird $((N-1)/N) \rightarrow 1$. Die Konzentration des Assoziates kann dann bei bekanntem Zahlenmittel $(M_I)_n$ des Unimeren über

$$(41) \quad c_N = 1 - ((M_I)_n / (M_{app})_{n,\theta}) c$$

und anschließend die Konzentration des Unimeren über Gl. (12) erhalten werden. Durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen c können dann nach Gl. (39) N und K_N bestimmt werden.

Gl. (39) kann prinzipiell auch anders gelöst werden. Bei sehr hohen Konzentrationen sollte das Gelöste nach dem Massenwirkungsgesetz praktisch ausschließlich als Assoziat mit dem Assoziationsgrad

$$(42) \quad \lim_{c \rightarrow \infty} Z_{n,\theta} = N$$

vorliegen. Im Theta-Zustand wird dann das scheinbare Molekulargewicht unabhängig von der Konzentration und direkt gleich dem N -fachen des Molekulargewichtes des Unimeren

$$(43) \quad \lim_{c \rightarrow \infty} (M_{app})_{n,\theta} = N(M_I)_n.$$

Experimentell wird jedoch dieser Zustand bei kolligativen Methoden selbst bei sehr hohen Konzentrationen von etwa 0,8 g/ml ($\approx 80\%$) häufig nicht erreicht (Abb. 3), sollte sich jedoch durch Extrapolation auf $1/c \rightarrow 0$ realisieren lassen. Theoretisch ist jedoch immer noch der Einfluß der 2. Virialkoeffizienten und eventuell höherer

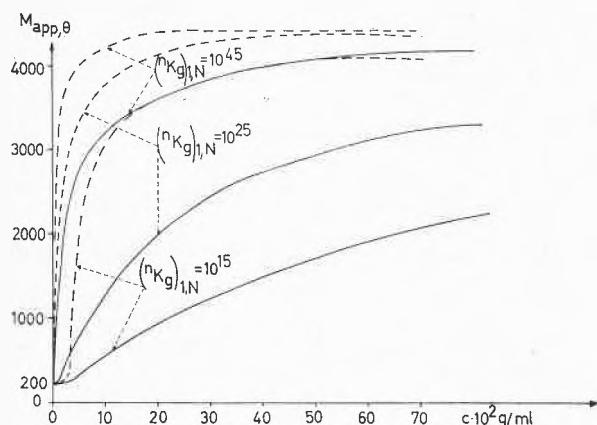


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte $M_{app,\theta}$ im Theta-Zustand eines molekulareinheitlichen Unimeren mit dem Molekulargewicht $(M_I)_n = (M_I)_w = 200$ bei geschlossener Assoziation mit verschiedenen Gleichgewichtskonstanten $(^nK_g)_{1,N}$ auf Molbasis für Zahlenmittel (—) und Gewichtsmittel-Methoden (---) und einem Assoziationsgrad $N = 21$

Virialkoeffizienten zu berücksichtigen. Die Virialkoeffizienten führen zu einer zusätzlichen Änderung der scheinbaren Molekulargewichte über den Assoziationsterm hinaus (Abb. 4).

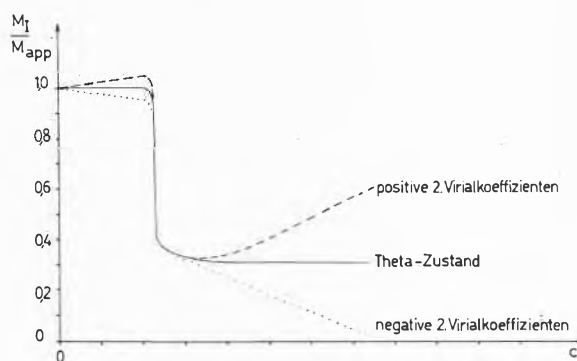


Abb. 4. Schematische Darstellung des Einflusses der Virialkoeffizienten bei der geschlossenen Assoziation auf die Abhängigkeit der reziproken, reduzierten scheinbaren Molekulargewichte von der Konzentration c

Als kritische Mizellkonzentration wird die Konzentration des Gelösten definiert, bei der das scheinbare Molekulargewicht stark zunimmt. Diese kritische Mizellkonzentration liegt bei um so niedrigeren Konzentrationen, je höher die Assoziationskonstanten $(^nK_g)_{1,N}$ und je niedriger die Molekulargewichte $(M_I)_n$ der Unimeren und die Assoziationsgrade N sind. Der Übergang von M_I nach M_N ist um so schärfer, je höher $(^nK_g)_{1,N}$ und je kleiner M_I und N sind.

Beim Arbeiten mit Gewichtsmittelmethoden ergibt sich unabhängig von der Definition der Gleichgewichtskonstanten für den Theta-Zustand

$$(44) \quad (M_{app})_{w,\theta} = (M_I)_w + (N-1)(M_I)_w c_N / c$$

bzw.

$$(45) \quad (N-1) c_N = \left(\frac{(M_w)_{app,\theta}}{(M_I)_w} - 1 \right) c.$$

Selbst für hohe Assoziationsgrade N lassen sich also mit den Gleichungen (45) und (12) nicht die Konzentrationen c_1 des Unimeren und c_N des N -Meren bestimmen, im Gegensatz zu Messungen mit kolligativen Methoden [Gl. (41)]. LUDLUM⁵⁹ gibt für den Fall geschlossener Assoziation eine empirische Gleichung

$$(46) \quad \frac{1}{(M_w)_{app}} (1 + D_1 \cdot c) = \frac{1}{(M_I)_w} + D_2 \cdot c$$

an, in der D_1 und D_2 anpassungsfähige Konstanten sind.

Der Übergang zur deutlich wahrnehmbaren Mizellbildung ist beim Arbeiten mit Gewichtsmittelmethoden schärfer ausgeprägt als bei kolligativen Methoden (Abb. 3), so daß sich Gewichtsmittelverfahren besser zur Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration eignen. Durch kombinierte Messungen mit Zahlenmittel-

⁵⁹ D.B. LUDLUM, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1240.

und Gewichtsmittelmethoden läßt sich der Assoziationsgrad N des Multimeren über

$$(47) \quad \frac{Z_{n,0}(Z_{w,0}-1)}{Z_{n,0}-1} = N$$

bei einer einzigen Konzentration c ermitteln. Über die Gleichungen (41) oder (45) erhält man dann durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen die Wertepaare (c_N, c) , so daß Gl. (39) gelöst und somit auch $(^nK_g)_{1,N}$ für niedrige Werte von N bestimmt werden kann.

Aus der Anfangsneigung der $(1/M_{app}) = f(c)$ -Kurve erhält man bei beliebigen Lösungsmitteln einen 2. Virialkoeffizienten⁶⁰, und zwar nach Abb. 4 den des Unimeren. Der Virialkoeffizient des Multimeren ist schwieriger zu bestimmen. Offen bleibt auch hier die Frage der Kreuzterme.

5.2. Spezialfälle

Bei der geschlossenen Assoziation sind eine Reihe von Spezialfällen möglich, z.B. $2 M_I \rightleftharpoons M_{II}$ in Konkurrenz zu $3 M_I \rightleftharpoons M_{III}$ und viele andere:

$$(48) \quad p M_I \rightleftharpoons j M_J + q M_Q + \dots$$

Einige dieser Fälle sind in der Literatur bereits durchgerechnet worden, so die Fälle Monomer-Dimer mit Zahlenmittel¹ und Gewichtsmittelmethoden⁶¹ und Monomer-Dimer-Trimer für Gewichtsmittelverfahren⁶⁰, und zwar teils mit Gleichgewichtskonstanten auf Mol- und teils mit Konstanten auf Massebasis.

6. Vergleich der Modelle

Die molekulare Interpretation von Assoziationsvorgängen setzt die Kenntnis des anwendbaren physikalischen Modells voraus. Die Auswahl dieser Modelle wird in der Regel intuitiv aufgrund der chemischen Erfahrung getroffen, was natürlich weder ein sicheres noch ein beweiskräftiges Kriterium darstellt. Es ist zweifellos exakter, die Auswahl anhand von Messergebnissen zu treffen.

Die geschlossene Assoziation $I \rightarrow N$ mit einer Gleichgewichtskonstanten kann von der offenen Assoziation im Prinzip immer durch das Auftreten einer kritischen Mizellkonzentration unterschieden werden. Bei geschlossenen Assoziationen mit mehreren Stufen (z.B. Unimer-Dimer-Tetramer) sind mehrere kritische Mizellkonzentrationen beobachtbar, wenn die Gleichgewichtskonstanten genügend voneinander verschieden sind. Die Unterscheidung zwischen der geschlossenen und der offenen Assoziation wird jedoch schwierig, wenn die kritische Mizellkonzentration bei sehr niedrigen und

meßtechnisch nicht mehr zugänglichen Konzentrationen liegt, d.h. wenn Gleichgewichtskonstante $(^nK_g)_N$ hoch und/oder Molekulargewicht M_I des Unimeren und Assoziationsgrad N klein sind. In diesen Fällen beobachtet man bei den kleinsten mit molekülspezifischen Methoden noch zugänglichen Konzentrationen bereits einen monotonen Abfall der reziproken scheinbaren Molekulargewichte wie bei der offenen Assoziation. Negative 2. Virialkoeffizienten $(A_2)_I$ des Unimeren und der Multimeren $(A_2)_N$ sowie allfällige Wechselwirkungsglieder $(A_2)_{1,N}$ nähern die Kurvenform der geschlossenen Assoziation ebenfalls der der offenen Assoziation an.

Die einfache offene Assoziation mit einer Gleichgewichtskonstanten nK_o weist keine kritische Mizellkonzentration, sondern von den kleinsten Konzentrationen an bereits einen monotonen Abfall der reziproken scheinbaren Molekulargewichte mit der Konzentration auf. Bei positiven 2. Virialkoeffizienten werden in diesem Diagramm Minimumskurven erhalten. Wenn das Minimum aus meßtechnischen Gründen nicht zugänglich ist, kann die Assoziation in diesem Fall bei unbekanntem Molekulargewicht des Unimeren nicht erkannt werden. Das dann durch Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ erhaltene Molekulargewicht ist jedoch weder ein Molekulargewicht des Unimeren noch des Multimeren, sondern ein scheinbares Molekulargewicht, dessen Wert außer von der Assoziationskonstanten und den Virialkoeffizienten noch vom überstrichenen Konzentrationsbereich abhängt und somit auch keine Aussage über den «Assoziationsgrad» zuläßt. Eine Unabhängigkeit von $1/M_{app}$ von der Konzentration ist aus den gleichen Gründen primär ein Hinweis für $A_2 = 0$ und nicht ein Beweis für eine besondere «Stabilität» des Assoziates, d.h. einen konstanten Assoziationsgrad.

Bei geschlossener Assoziation mit wenigen diskreten Multimerisationsgraden lassen sich die einzelnen Multimerisationsgrade nur schwierig erkennen, wenn man in einem einzigen Lösungsmittel arbeitet. Der Übergang zu anderen Lösungsmitteln ist hier in Kombination mit Analogieschlüssen oft erfolgreich. Besonders wertvoll ist in diesem bei Proteinen vorkommenden Fall die Untersuchung mit der Methode der Sedimentationsgeschwindigkeit, da für geschlossene Assoziationen mit

$$(49) \quad N M_I \rightleftharpoons M_N \quad N \geq 3$$

mehrere wandernde Gipfel im Schlierendiagramm erkennbar sind^{62, 63}.

Die geschlossene Assoziation ist ferner sehr empfindlich auf geringe Änderungen des Mediums. Die chemischen Potentiale der Komponenten von Lösungsmittel und Gelöstem sind nach der Gibbs-Duhemschen Beziehung miteinander verknüpft. Eine kleine Änderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels, z.B. in

⁶⁰ E. T. ADAMS jr. und J. W. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3454.

⁶¹ E. T. ADAMS jr. und H. FUJITA, in J. W. WILLIAMS (Herausgeber), *Ultracentrifugal Analysis in Theory and Experiment*, Academic Press, New York 1963, S. 119.

⁶² G. A. GILBERT, *Proc. Roy. Soc. A* 250 (1959) 377.

⁶³ G. A. GILBERT, *Proc. Roy. Soc. A* 276 (1963) 354.

der Salzkonzentration, wird sich folglich stark auf die Assoziationskonstante $(^nK_g)_{1,N}$ auswirken. Da der Assoziationsgrad N aus sterischen Gründen oft unabhängig vom Medium konstant ist, wirkt sich der Effekt somit bei gegebener Gesamtkonzentration c in einer starken Änderung der Multimerkonzentration c_N aus. So nimmt z.B. der Anteil des Multimeren bei einem Polylysin-Ferrihäm-Komplex mit Erhöhung der KCl-Konzentration zu⁶⁴. Natriumlaurylsulfat liegt monodispers in 0,4-m NaCl, aber polydispers in 0,5-m NaCl vor⁶⁵.

Ein bisher kaum bearbeitetes Problem ist die Interpretation der Virialkoeffizienten bei assoziierenden Substanzen. Es zerfällt in zwei Teilprobleme. Einmal sind einfachere Ausdrücke für die Summe $\sum \beta_i c_i$ zu finden, damit übersichtlichere Beziehungen zwischen scheinbaren Molekulargewichten, wahren Molekulargewichten, Assoziationskonstanten und Konzentrationen erhalten werden können. Zum anderen sind geschlossene Ausdrücke für die Virialkoeffizienten selbst zu finden. Da jedoch eine molekulartheoretische Vorhersage der Virialkoeffizienten selbst bei nicht assoziativ wirkenden Lösungsmitteln zur Zeit nicht möglich ist, muß man sich auf das erste Teilproblem beschränken.

Der die Virialkoeffizienten β_i der einzelnen Assoziationsgrade i enthaltende Summenausdruck $\sum \beta_i c_i$ ist einfach zu lösen, wenn jedes einzelne Assoziat und auch das Unimer als statistische Knäuel im Theta-Zustand vorliegen. In diesem Fall wird der Summenausdruck gleich null. Dieses Verhalten ist bei der Assoziation fadenförmiger Makromoleküle über die Endgruppen in Theta-Lösungsmitteln zu erwarten. Für den gleichen Assoziations- und Molekültyp kann man den Summenausdruck jedoch auch für beliebige Lösungsmittel lösen. Eine Assoziation über Endgruppen führt bei knäuelförmigen Makromolekülen formal zu einem größeren «Molekül» mit der gleichen Knäuelstatistik. In erster Näherung kann man daher die Virialkoeffizienten der einzelnen Assoziante wie Virialkoeffizienten entsprechend großer Moleküle behandeln. Für die Abhängigkeit der Virialkoeffizienten A_2 fadenförmiger Makromoleküle vom Molekulargewicht M kann man nun aber ansetzen^{66, 67}:

$$(50) \quad A_2 = A + BM^{-0.5},$$

wobei A und B Konstanten sind. Der Summenausdruck $\sum \beta_i c_i$ ergibt sich mit Gl. (50) zu

$$(51) \quad \sum \beta_i c_i = \frac{Ac}{RT} + \frac{10^{-3} B [M_1] M_1^{0.5}}{RT} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)^{0.5} (^nK_o [M_1])^j.$$

⁶⁴ G. BLAUER, Privatmitteilung.

⁶⁵ E. W. ANACKER, R. M. RUSH und J. S. JOHNSON, *J. Physic. Chem.* **68** (1964) 81.

⁶⁶ H. SOTOBAYASHI und K. UEBERREITER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **66** (1962) 538.

⁶⁷ M. KURATA, M. FUKATSU, H. SOTOBAYASHI und H. YAMAKAWA, *J. Chem. Physics* **41** (1964) 139.

Der Reihenausdruck ist für $(^nK_o) [M_1] < 1$ konvergent und kann mit Digitalrechenmaschinen gelöst werden.

Einfach ist das Problem auch bei Stäbchen mit konstanter Dicke. Der Virialkoeffizient ist in diesem Fall unabhängig vom Molekulargewicht⁴¹ und der Summenausdruck wird zu $\sum \beta_i c_i = \beta c$. Bei Kugeln wird der zweite Virialkoeffizient mit steigendem Molekulargewicht sehr rasch praktisch null (vgl. z. B. ⁶⁸), so daß der Summenausdruck ebenfalls gut behandelbar wird. Schwierig ist es jedoch, wenn die Form der Makromoleküle sich durch die Assoziation ändert. In diesem Falle wird man zusätzlich Experimente heranziehen müssen, um ein physikalisches Modell einführen zu können.

7. Molekulare Deutungen

Molekulare Deutung der Assoziationserscheinungen stützen sich außer auf ein bestimmtes Modell in der Regel auf das unterschiedliche Verhalten des untersuchten Moleküls in verschiedenen Lösungsmitteln und/oder auf eine quantitative Auswertung thermodynamischer Daten.

Die qualitative Betrachtung des Assoziationsverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln beruht eigentlich auf einer halbquantitativen Abschätzung der Größe der van der Waalschen Kräfte pro Gruppe. Ein solches Vorgehen ist bei niedermolekularen Substanzen sehr nützlich, da dort Gruppe und Molekül wegen der geringen Abmessungen praktisch zusammenfallen. Bei makromolekularen Substanzen spielen wegen der endlichen räumlichen Ausdehnung der Moleküle Entropiefaktoren eine viel größere Rolle.

Bei qualitativen Betrachtungen wird die «Assoziationstendenz» als Maß herangezogen. Wie bereits gezeigt wurde, kann man allein durch eine ungeschickte Definition der Assoziationskonstanten zu unrichtigen Folgerungen in bezug auf die Assoziationstendenz kommen. Bei der qualitativen Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit reziproker scheinbarer Molekulargewichte können ebenfalls irrige Schlußfolgerungen gezogen werden. Ist z. B. die Funktionalität in bezug auf die assoziationsfähigen Gruppen pro Molekül konstant, dann wird bei der einfachen offenen Assoziation $K_o = \text{const}$ und unabhängig vom Molekulargewicht des Unimeren. In den $1/M_{app} = f(c)$ -Kurven zeigt sich aber eine scheinbar verminderte Tendenz zur Assoziation, da mit zunehmendem Molekulargewicht der Einfluß des Assoziationsterms gegenüber dem idealen Term und dem Virialterm immer geringer wird [vgl. z. B. Gl. (22)] und z. B. die Abbildungen 9 bis 12 in ¹⁶. Eine nur qualitative Betrachtung der Kurvenbilder muß dann zum Schluß führen, daß die Assoziationstendenz mit steigendem Molekulargewicht sinkt.

⁶⁸ C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, New York 1961, S. 196.

Da quantitative Daten in der Regel fehlen, ist es schwierig zu übersehen, ob die in der Literatur gezogenen Schlüsse über die Änderung der Assoziationstendenz mit dem Molekulargewicht wirklich zutreffend sind. Nach Messungen der elektrischen Doppelbrechung soll z.B. die Assoziationstendenz von Methylcellulose in Wasser mit steigendem Molekulargewicht abnehmen⁵. Die Assoziationstendenz von Polystyrol mit einigen polaren Gruppen pro Molekül soll nach Messungen in Toluol dagegen zunehmen²⁷. Dieser Befund kann nur bedeuten, daß die Anzahl funktioneller Gruppen pro Molekül mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, wie es auch aus kinetischen Betrachtungen (Übertragungsreaktionen) wahrscheinlich ist.

Ein großer Teil der von makromolekularen Substanzen berichteten Assoziationserscheinungen bezieht sich auf die Assoziation von Carboxyl- oder Hydroxylgruppen in apolaren Medien. Bei Kopolymeren von Methylmethacrylat und Methacrylsäure in Benzol wurde z.B. von MORAWETZ⁶⁹⁻⁷² für einen relativ kleinen Konzentrationsbereich eine Unabhängigkeit von M_{app} von der Konzentration c gefunden und als Hinweis für das Auftreten eines stabilen Komplexes angesehen, der durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert sei. Da man jedoch mit steigender Konzentration immer mit einer Zunahme der Assoziation zu rechnen hat, ist diese Deutung nicht völlig befriedigend (vgl. dazu auch Abb. 1).

Eine Assoziation von Carboxyl- und Hydroxylgruppen kann aber offenbar nicht nur in apolaren Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser auftreten. Neuere Messungen⁷³ an Dextranen ergaben z.B. um drei Zehnerpotenzen niedrigere Molekulargewichte als frühere, so daß eine Assoziation dieser Polysaccharide in Wasser nicht auszuschließen ist. Die Assoziation von Carboxyl-, Hydroxyl- und Sulfatgruppen wird durch kleine Mengen Metallionen gefördert⁷⁴⁻⁷⁶ (vgl. auch⁷⁷). Die Assoziation von Alginsäure oder Poly(methylmethacrylat-co-acrylsäure) in Wasser wurde andererseits durch eine Konkurrenz von Abstoßung der COO^- -Gruppen und Anziehung der COOH -Gruppen gedeutet¹¹. Es bleibt jedoch offen, ob und in welchem Ausmaß auch hydrophobe Bindungen an diesem Prozeß beteiligt sind.

Unter der «hydrophoben Bindung»⁷⁸ oder «Entropie-Union»⁷⁹ versteht man einen Prozeß, bei dem sich apolare Gruppen unter gleichzeitiger Umstrukturierung

des umgebenden polaren Wassers so zusammenlagern, daß die Freie Assoziationsenthalpie negativ wird. Derartige Effekte sind von wäßrigen Lösungen von Kohlenwasserstoffen⁸⁰, Proteinen⁷⁸ und Polymethacrylsäure⁸¹ bekannt, aber auch von Polyharnstoffen in Dichloressigsäure¹⁷.

Auf das Auftreten hydrophober Bindungen wird meist über eine Endothermie des Assoziationsprozesses, d.h. eine Entropiezunahme, geschlossen (vgl. z.B. ⁷⁹). Mit der Temperatur zunehmende Assoziationen sind außer von z.B. Proteinen auch von Methylcellulose^{5,82} und Tabakmosaikvirus-Protein⁷⁹ in Wasser, jedoch auch von Polypropylen in Kohlenwasserstoffen²⁰ bekannt. Die Assoziation von Polybutadien, die ebenfalls in Kohlenwasserstoffen möglich ist, nimmt dagegen in Butanon mit der Temperatur ab⁸³. Als Ursache für die Assoziation von Polybutadien werden die Doppelbindungen vermutet⁸³. Auch nach der Methode der lebenden Polymeren nach SZWARC hergestelltes Poly- α -Methylstyrol⁸⁴ sowie Poly-2-Vinylpyridin⁸⁵ zeigen in Benzol bzw. Dimethylformamid deutliche Assoziation.

Die Arbeiten über die Assoziation von Polypropylen machen deutlich, daß von einer Entropiezunahme bei der Assoziation nicht zwingend auf die Anwesenheit hydrophober Bindungen geschlossen werden kann. Die Messungen an Polypropylen konnten befriedigend durch Desolvation und Konformationsänderungen gedeutet werden. Die Assoziation ist in erster Näherung als eine Art gehinderter Kristallisation aufzufassen. Auch die Zeitabhängigkeit der Meßwerte an Gelatine wurde als Kristallitbildung gedeutet¹⁰.

Ob und in welchem Ausmaß Desolvationserscheinungen bei einigen der berichteten Assoziationen in Wasser (Dextran⁷⁴, Methylcellulose^{5,82} usw.) verantwortlich zu machen sind, muß offen bleiben. Im Prinzip können Desolvationen sowohl bei offenen als bei geschlossenen Assoziationen auftreten. Die quantitative thermodynamische Analyse kann sich aber sehr schwierig gestalten, da alle genannten Effekte sich als kleine Differenz großer Zahlen ergeben und wichtige Daten, z.B. über den Solvationsgrad, nicht bekannt sind.

Bei der geschlossenen Assoziation ist zusätzlich zu erklären, warum ein «Alles-oder-Nichts»-Mechanismus überhaupt auftreten kann. Nach DEBYE⁸⁶ führen bei Seifen van der Waals'sche Kräfte zur Zusammenlagerung hydrophober Reste. Gegen diese Assoziation wirken langreichende elektrostatische Effekte, da es mehr Arbeit braucht, um ein Teilchen in eine bereits gebildete Mizelle einzubauen. Die Freie Assoziationsenthalpie

⁶⁹ H. MORAWETZ, *Disc. Faraday Soc.* 25 (1958) 122.

⁷⁰ H. MORAWETZ und R. H. GOBRAN, *J. Polymer Sci.* 12 (1954) 133.

⁷¹ S.-Y. CHANG und H. MORAWETZ, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 783.

⁷² H. MORAWETZ und R. H. GOBRAN, *J. Polymer Sci.* 18 (1955) 455.

⁷³ K. H. EBERT, G. SCHENK, G. RUPPRECHT, M. BROSCHE, HSU WEI WENG und D. HEINECKE, *Makromol. Chem.* 96 (1966) 206.

⁷⁴ H. CAMPBELL und P. JOHNSON, *J. Polymer Sci.* 3 (1948) 735.

⁷⁵ H. M. SPURLIN, in E. OTT, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Interscience, New York 1943, S. 872.

⁷⁶ M. WALES und D. L. SWANSON, *J. Physic. Colloid Chem.* 55 (1951) 203.

⁷⁷ H. C. KUNG und E. D. GODDARD, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 766.

⁷⁸ W. KAUFMANN, *Advances Protein Chem.* 14 (1959) 1.

⁷⁹ M. A. LAUFFER, *Chimia* 20 (1966) 89.

⁸⁰ H. S. FRANK und M. J. EVANS, *J. Chem. Physics* 13 (1945) 507.

⁸¹ J. ELIASAF und A. SILBERBERG, *Polymer* 3 (1962) 555.

⁸² W. B. NEELY, *J. Polymer Sci. [A]* 1 (1963) 311.

⁸³ I. YA. PODDUBNYI, E. G. EREBURG, E. P. CHERNOVA-IVANOVA und C. G. KARTASHEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 148 (1963) 384.

⁸⁴ V. KAMAT, beabsichtigte Dissertation ETH Zürich.

⁸⁵ R. BAREISS, Dissertation TH Stuttgart 1965.

⁸⁶ P. DEBYE, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 575; *J. Physic. Colloid Chem.* 53 (1949) 1.

muß daher durch ein Minimum gehen, das um so schärfer ausgeprägt ist, je höher der Assoziationsgrad N ist. Derartige Effekte sind nicht nur bei Seifen, sondern auch bei anderen Substanzen bekannt. Das Protein des Tabakmosaikvirus assoziiert z. B. vom Unimeren über das Trimer zum 32-Meren⁷⁹.

Erst die genaue Analyse der molekularen Vorgänge zeigt die Mittel und Wege auf, um die Assoziation von Makromolekülen zu unterdrücken. Temperaturänderungen scheinen dazu nach Modellrechnungen⁸⁷ mit der

Quasi-Gitter-Theorie von FLORY und HUGGINS in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden am Polypropylen²⁰ wenig geeignet. Der Wechsel des Lösungsmittels oder Zusätze anderer Lösungsmittel bietet bessere Aussichten, wie man z. B. an der Änderung des Assoziationsverhaltens von Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure) in Benzol bei Zusatz von Methylacetat oder Essigsäure erkennt^{69, 72}.

⁸⁷ H. L. FRISCH, *J. Polymer Sci.* 18 (1955) 299.

Amorphe Polyamide aus Terephthalsäure und verzweigten Diaminen

VON R. GABLER*, H. MÜLLER, G. E. ASHBY, E. R. AGOURI, H.-R. MEYER und G. KABAS

Forschungslaboratorium W. R. Grace Research, Zürich

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

A group of new terephthalic polyamides based on highly branched hexamethylene diamines is described. Several routes are given for the preparation of diamines bearing methyl and ethyl sidegroups. The compounds obtained are discussed in terms of structural isomerism and their polycondensation with terephthalic acid is performed according to interfacial and block condensation methods. The resulting polymers are characterized by melting points and viscosity in solution.

A typical representative of this new polyamide group, the condensation product of terephthalic acid with trimethyl hexamethylene diamine, has been proved to be permanently amorphous through differential thermal analysis and X-ray investigation. Numerous data on physical and chemical properties are given for this special polyamide and characteristic differences relative to commercial polyamides are unveiled. The development of colour centres in the solid polymer under shear deformation or γ -ray exposure is discussed in terms of trapped radical formation.

1. Einleitung

In der Literatur – vorwiegend in Patenten – ist bereits eine große Anzahl von Polyamiden auf der Basis von Terephthalsäure beschrieben worden^{1–10}. Mit wenigen Ausnahmen sind diese Polyamide sehr hoch schmelzend, wenig löslich und – soweit die morphologische Struktur überhaupt charakterisiert wurde – kristallin oder thermisch kristallisierbar.

Die Schwierigkeiten bei der Verformung von solchen sehr hochschmelzenden und praktisch unlöslichen Polyamiden dürften der Hauptgrund sein, weshalb bisher

noch kein einziges Terephthalsäurepolyamid technische Bedeutung erlangt hat. Die Verwendung von Polyamiden in großem Maßstab, z. B. für Spinnfasern oder Spritzgußmassen, setzt voraus, daß die Polymeren ohne Zersetzung thermoplastisch verformbar sind. Wie die praktische Erfahrung gezeigt hat, machen sich Zersetzungserscheinungen bei Polyamiden während Spinn- und Spritzprozessen störend bemerkbar, sobald der Schmelzpunkt des betreffenden Polyamids höher als 260–270 °C liegt.

Nun sind zwar auch schon tiefschmelzende Terephthalsäurepolyamide erwähnt worden^{5, 6, 8}, doch sind entweder die verwendeten Diamine nur sehr schwer zugänglich (verzweigte Hepta-, Octa- und Nonamethylendiamine) oder die erzielten Schmelzpunkte sind zu tief für den praktischen Gebrauch.

Ausgehend von der Annahme, daß die Kombinationsmöglichkeiten von Terephthalsäure mit Diaminen offenbar bisher noch nicht voll ausgeschöpft wurden, wurde in unserem Laboratorium eine Anzahl von neuen Diaminen synthetisiert, mit dem Ziele, das Schmelzintervall der entsprechenden Terephthalsäurepolyamide in den technisch interessanten Bereich von 200–250 °C zu verlegen.

2. Herstellung und Reinigung der Monomeren

2.1 Terephthalsäure und Terephthalsäuredichlorid

Bei Beginn unserer Versuche war Terephthalsäure vom erforderlichen Reinheitsgrad nicht käuflich erhältlich.

* Derzeitige Adresse des Hauptautors: Forschungslabor der Emser Werke AG, Binzstraße 39, 8045 Zürich.

¹ US. Pat. 2 516 585 Du Pont (1948), Erf.: D. C. PEASE.

² US. Pat. 2 577 621 (1948), Erf.: G. B. MAY und J. W. FISHER.

³ US. Pat. 2 752 328 Du Pont (1952), Erf.: E. E. MAGAT.

⁴ O. B. EDGAR und R. HILL, *J. Polymer Sci.* 8 (1952) 1.

⁵ US. Pat. 2 766 222 California Research Co. (1953), Erf.: F. G. LUM, E. F. CARLSTON und J. C. BUTLER.

⁶ Brit. Pat. 794 365 Brit. Nylon Spinners (1958), Erf.: P. R. THOMAS.

⁷ US. Pat. 2 831 834 Du Pont (1958), Erf.: E. E. MAGAT.

⁸ A. J. YU und R. D. EVANS, *J. Polymer Sci.* 42 (1960) 249.

⁹ USSR Pat. 127 391 (1960), Erf.: O. Y. FEDOTOWA, I. P. LOSEV, Y. P. BRYGIN und N. F. PUGACHEWSKAYA.

¹⁰ US. Pat. 3 133 138 Du Pont (1964), Erf.: E. L. ALEXANDER.

lich. Die Säure wurde deshalb durch Verseifung von technischem Dimethylterephthalat (Chemische Werke Witten) mit Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure hergestellt. Die durch Titration ermittelte Reinheit dieser Säure betrug $\geq 99,7\%$. Durch spektrale Spurenanalyse waren als einzige nennenswerte Beimengung Kaliumionen in Mengen bis 50 p. p. m. nachzuweisen.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auch käufliche Terephthalsäure (AMOCO Fiber Grade TA 33) eingesetzt, die analytisch etwa die gleichen Daten lieferte wie die selbst hergestellte Säure und die sich im Polykondensationsverhalten als gleichwertig erwies.

Da die ersten orientierenden Polykondensationsversuche stets nach der Methode der Grenzflächenkondensation ausgeführt wurden, benötigten wir auch ein sehr reines Terephthalsäuredichlorid. Dieses wurde aus der reinen Säure durch Umsetzung mit Thionylchlorid hergestellt, wobei das Rohprodukt zur Reinigung zweimal im Vakuum destilliert wurde, zuletzt über eine Füllkörperkolonne. Es wurden von verschiedenen Präparationen jeweils nur die innerhalb eines Grades siedenden Fraktionen verwendet ($K_{P_{10}}$ 132–133°, Smp. 81 bis 82°C).

2.2 Diamine

Unverzweigte Diamine mit bis zu zwölf C-Atomen in der Kette ergeben hochschmelzende, nicht ohne Zersetzung verarbeitbare Terephthalsäurepolyamide⁸. Für verzweigte Diamine mit mehr als sechs C-Atomen in der Hauptkette gibt es keine technisch brauchbaren Synthesen. Wir beschränkten uns deshalb auf die Untersuchung von verzweigten Hexamethylendiaminen, deren Zugänglichkeit über alkylierte Benzol- oder Cyclohexanabkömmlinge besser gewährleistet schien.

Wie ein Patent von Du Pont zeigt³, genügt eine geringe Verzweigung des Hexamethylendiamins durch eine oder zwei Methylgruppen noch nicht, um das Schmelzintervall der entsprechenden Terephthalsäurepolyamide in den von uns angestrebten Bereich zwischen 200 und 250° zu senken. Das tiefstschmelzende Polymere dieser Serie erweicht oberhalb von 259°.

Unser Interesse richtete sich auf die stärker verzweigten, noch nicht bekannten Alkyl-Hexamethylendiamine, die als Seitenkette die Äthyl- oder Isopropylgruppe, eine Äthyl- und eine Methylgruppe sowie drei Methylgruppen tragen. Für jeden der vier Diamintypen sind relativ wohlfeile Ausgangsmaterialien in Form der entsprechenden Alkylphenole und des Isophorons erhältlich, so daß auch an eine Herstellung der Terephthalsäurepolyamide im kg-Maßstab gedacht werden konnte.

Ausgangsstoffe

4-Äthylphenol, pract. (Fluka), nach einmaliger fraktionierter Destillation Sdp.₁₁ 103–104°,

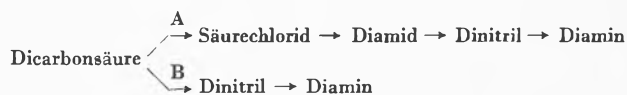
4-Isopropylphenol, pract. (Fluka), nach einmaliger fraktionierter Destillation Sdp.₁₀ 111–112°,

3-Äthyl-5-methylphenol, purum (Fluka), Smp. 49–51°, nach Redestillation Smp. 54–56°,

3,5,5-Trimethylcyclohexanon (Isophoron), technisches Produkt der Hibernia AG, Sdp. 215°, n_D^{20} 1,4775.

Die erste Synthesestufe auf dem Wege zu den alkylierten Diaminen ist in allen vier Fällen eine glatt verlaufende katalytische Hydrierung zu den ringalkylierten Cyclohexanolen. Diese werden teilweise als Gemische von *cis-trans*-Isomeren erhalten, was aber für den Weiterweg ohne Belang ist.

Die nächste Stufe besteht in der Oxydation der alkylierten Cyclohexanole mit Salpetersäure zu den alkylsubstituierten Adipinsäuren, wobei in allen Fällen die gleichen Reaktionsbedingungen (60prozentige Salpetersäure, 60–70°, 0,5% Ammoniumvanadat bezogen auf das Alkylcyclohexanol) angewandt werden konnten. Hierbei tritt die erste Komplikation auf, indem aus den unsymmetrisch substituierten Alkylcyclohexanolen zwei stellungsisomere Alkyldipinsäuren gebildet werden, die nicht leicht getrennt werden können. Noch komplizierter werden die Verhältnisse beim Oxydationsprodukt des 3-Äthyl-5-methylcyclohexanols, wo infolge Auftretens von Diastereomerie insgesamt 4 Methyläthyladipinsäuren zu erwarten sind. Da es uns für die vorgesehenen Kondensationszwecke notwendig erschien, die isomeren Diamine isoliert in die Hände zu bekommen, wurde auf dem Weiterweg zum Diamin zunächst die Reaktionsfolge A des folgenden Schemas gewählt, denn es hatte sich herausgestellt, daß allein die Diamide eine einigermaßen saubere und verlustarme Trennung der Isomeren erlauben:



Später, als sich gezeigt hatte, daß die isomeren Diamine mit Terephthalsäure polykondensiert eine nicht-eutektische Mischreihe (siehe Abb. 4) bilden, wurde auf eine Trennung der Isomeren verzichtet und der kürzere Weg B beschriftet.

Für die Herstellung der Zwischenprodukte der Reaktionsfolgen A und B konnten bekannte Laboratoriumsmethoden ohne Abwandlung angewendet werden. So erfolgte die Umsetzung der Dicarbonsäuren zu den Säurechloriden mit Thionylchlorid, die Amidierung der letzteren mit wässrigem Ammoniak bei 0°, die Dehydratisierung der Diamide mit siedendem Phosphoroxychlorid und schließlich die Hydrierung der Nitrile zu den Diaminen in methanolischem Ammoniak mit Raney-Kobalt als Katalysator.

Eine Besonderheit ergab sich lediglich bei der direkten Umsetzung der Dicarbonsäuren zu den Dinitrilen. Hier erwies sich nur die von MOWRY und RINGWALD¹¹

¹¹ D. T. MOWRY und E. L. RINGWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4440.

Tabelle 1. Alkylierte Hexamethylen-diamine und Syntheseprodukte

	-adipinsäure Ausbeute Sdp./Smp.	-adipamid Ausbeute Smp.	-adiponitril Ausbeute Sdp.	-hexamethylen-diamin Ausbeute Sdp.
3-Äthyl-	72% Smp. 56°	—	66% (b) 115°/0,07 mm	67% 108°/11 mm
3-Isopropyl-	64% Smp. 79°	65% 160°	80% (a) 97°/0,02 mm	82% 118°/11 mm
2-Äthyl-4-methyl-(?)	74% Sdp. 180°/0,05 mm	95% 165° 124°	79% (a) 88°/0,02 mm	72% 111°/11 mm
2-Methyl-4-äthyl-(?)			84% (a) 103°/0,1 mm	56% 113°/12 mm
2,2,4-Trimethyl-	87% Sdp. 168°/0,1 mm	70% 145,5° 182°	87% (a) 95°/0,07 mm	84% 117°/16 mm
2,4,4-Trimethyl-			76% (a) 98°/0,07 mm	82% 119°/16 mm

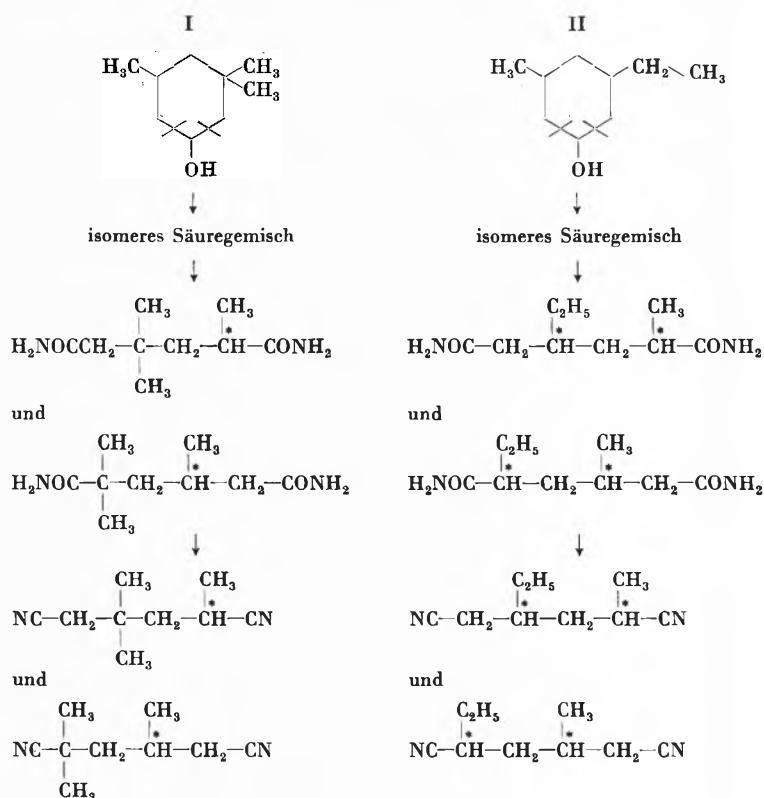
(a) aus dem Diamid, (b) aus der Säure.

für die Herstellung von Azelaonitril beschriebene Methode als brauchbar, die darin besteht, daß in die flüssige Säure in Gegenwart von 1% Polyphosphorsäure bei 270° gasförmiges Ammoniak eingeleitet wird. Die alkylsubstituierten Dinitrile entstehen dabei in 70–85% Ausbeute. Zahlreiche Versuche, die alkylsubstituierten Dinitrile nach einem der bekannten technischen Kontaktverfahren der Adiponitril-Synthese^{12–14} herzustellen, verliefen völlig unbefriedigend. Offenbar infolge zu geringer thermischer Stabilität der alkylierten Dicarbonsäuren entstehen sowohl tiefsiedende als auch teerige Nebenprodukte. Letztere führen zu einem raschen Nachlassen der Kontaktaktivität, und selbst während der aktiven Phase betrugen die Ausbeuten an Dinitril bestenfalls 30–40%.

Die Tabelle 1 enthält die Ausbeuten und Siedepunkte der neuen Diamine sowie die entsprechenden Daten für die Synthesestufen. Bezüglich der Darstellung im einzelnen sei auf den Abschnitt 5 verwiesen.

2.3 Isomerieverhältnisse

Bei der oxidativen Ringspaltung unsymmetrisch substituierter Cyclohexanole werden im allgemeinen zwei isomere Dicarbonsäuren erhalten, da die Ringöffnung sowohl zwischen den Kohlenstoffatomen C₁ und C₂ wie auch zwischen C₁ und C₆ erfolgt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde in unseren beiden Fällen die Trennung erst in der Diamidstufe durchgeführt. Die Diamide wurden in die Dinitrile übergeführt und an diesen die Strukturbestimmung vorgenommen. Das nachfolgende Formelschema zeigt die aus Dihydroisophorol und 3-Methyl-5-äthylcyclohexanol zu erwartenden isomeren Dinitrile:



In der Reihe I konnten die erhaltenen Diamide vollständig zur Kristallisation gebracht und durch fraktionierte Kristallisation in ein hochschmelzendes (Smp. 182°) und ein tiefschmelzendes (Smp. 145,5°) Diamid getrennt werden. Das Ausbeuteverhältnis betrug etwa 1,3:1 zugunsten der hochschmelzenden Form.

Die Diamide wurden getrennt in die Dinitrile übergeführt, die sich im Siedepunkt nur um 3°, dagegen deutlich im Brechungsindex unterscheiden. Und zwar lieferte das hochschmelzende Diamid ein Dinitril mit $n_D^{20} = 1,4456$ und das tiefschmelzende Diamid ein Dinitril mit $n_D^{20} = 1,4411$. Die strukturelle Zuordnung der beiden Dinitrile gelang auf zwei Wegen: einmal durch Verseifung zu den Säuren, deren Konfiguration bereits auf anderem Wege ermittelt worden ist¹⁵, und zum anderen durch Kern-

¹² US. Pat. 2200 734 DuPont (1940), Erf.: H. R. ARNOLD und W. A. LAZIER.

¹³ DRP 857 048 BASF (1941), Erf.: H. DIERICH.

¹⁴ DBP 1 059 433 Toyo Katsui Ind. (1954), Erf.: I. MIWA, K. UENO und T. FUJIMURA.

¹⁵ G. SLOMP et al., J. Org. Chem. 25 (1960) 514.

resonanzspektroskopie. Bei der Verseifung lieferte das Dinitril mit $n_D^{20} = 1,4411$ die bei 101° schmelzende 2,2,4-Trimethyladipinsäure und das Dinitril mit $n_D^{20} = 1,4456$ die bei 70° schmelzende 2,4,4-Trimethyladipinsäure. Hiernach konnten auch die Diamide strukturell zugeordnet werden, wobei überraschenderweise das hochschmelzende Diamid die gleiche Methylgruppenanordnung besitzt wie die tiefschmelzende Säure, also die 2,4,4-Konfiguration. Da dieses Diamid in höherer Ausbeute anfällt als das 2,2,4-Isomere, kann gefolgert werden, daß die oxidative Ringspaltung durch die Nachbarschaft der geminalen Dimethylgruppe leicht behindert wird.

Die Kernresonanzmessungen an den Dinitrilen dienten weniger der nochmaligen Bestätigung der Isomerieverhältnisse in der Reihe I als vielmehr der Vorbereitung zur Strukturaufklärung in der Reihe II. Hier sind die zugehörigen Methyl-äthyladipinsäuren unbekannt, und demzufolge ist eine strukturelle Zuordnung der Nitrile durch Verseifung unmöglich.

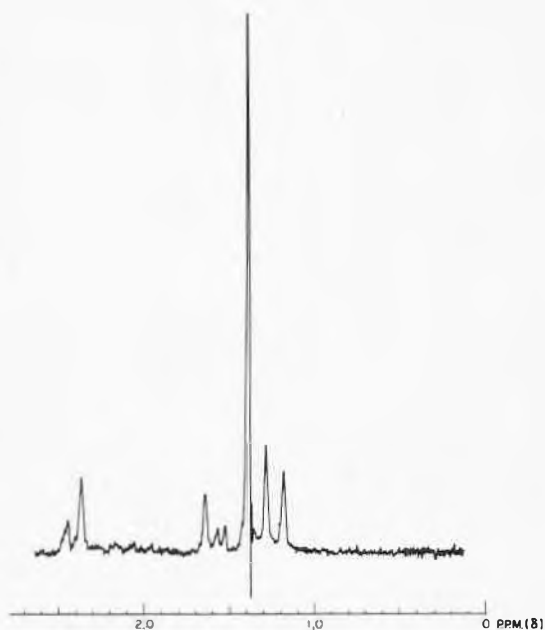


Abb. 1. NMR-Spektrum von 2,2,4-Trimethyladiponitril (Varian 60 MC)

Abbildungen 1 und 2 zeigen die Kernresonanzspektren der beiden isomeren Trimethyladiponitrile, deren Hauptsignale ohne Schwierigkeit den betreffenden Protonengruppierungen zugeordnet werden konnten. Von besonderer Bedeutung sind die Signale der sekundären Methylgruppe, da diese auch in den isomeren Methyl-äthyladiponitrilen auftritt. Beim 2,4,4-Trimethyladiponitril steht die sekundäre Methylgruppe in α -Stellung zur Nitrilgruppe (Dublett bei 1,38 p.p.m.) und weist demzufolge die größere paramagnetische Verschiebung auf als beim 2,2,4-Isomeren, wo die Methylgruppe in β -Position nur bis 1,22 p.p.m. verschoben ist. Das Umgekehrte ist der Fall bei der geminalen Dimethylgruppe, deren Signal im

2,2,4-Isomeren (1,36 p.p.m.) stärker verschoben ist als im 2,4,4-Isomeren (1,15 p.p.m.).

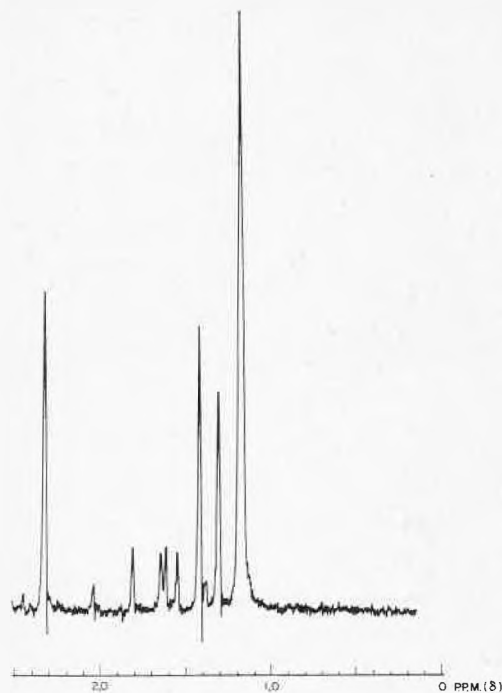


Abb. 2. NMR-Spektrum von 2,4,4-Trimethyladiponitril (Varian 60 MC)

Bei der Strukturaufklärung in der Reihe II waren von vornherein größere Schwierigkeiten zu erwarten als in der Reihe I, da infolge Diastereomerie insgesamt 4 Isomere zu erwarten waren. Es konnten allerdings bis jetzt nur zwei Diamide vom Smp. 124° und 165° isoliert werden. Die Gesamtausbeute an kristallisierbaren Diamiden betrug nur 40–50%, der Rest blieb ölig. Da der Rest aber die Elementarzusammensetzung des Methyl-äthyladipamids zeigte, liegen hier vermutlich weitere Isomere verborgen.

Das Diamid vom Smp. 124° wurde stets in höherer Ausbeute erhalten als das hochschmelzende Diamid, so daß aus Analogiegründen zur Reihe I vermutet wurde, daß es sich dabei um das 2-Methyl-4-äthyladipamid handeln könnte. Im NMR-Spektrum (Abb. 3) des daraus hergestellten Dinitrils erscheint auch tatsächlich das Dublett der sekundären α -Methylgruppe bei 1,35 p.p.m. mit der Kopplungskonstanten von 7 Hz, also genau wie beim 2,4,4-Trimethyladiponitril, doch ergibt sich ein beträchtliches Defizit beim Integral dieser Signale.

Jeder Deutung entzogen sich bis jetzt die Signale zwischen 1,0 und 1,3 p.p.m. Man kann in dieser Gruppe ein weiteres Methylgruppen-Dublett in β -Stellung bei 1,12 p.p.m. annehmen, was bedeuten würde, daß in dem bei 124° schmelzenden Diamid eine Mischung von 2-Methyl-4-äthyl- und 2-Äthyl-4-methyladipamid vorliegen würde. Wenig verträglich mit einer solchen Annahme stehen die außergewöhnlichen Trennungs- und Reinigungs-

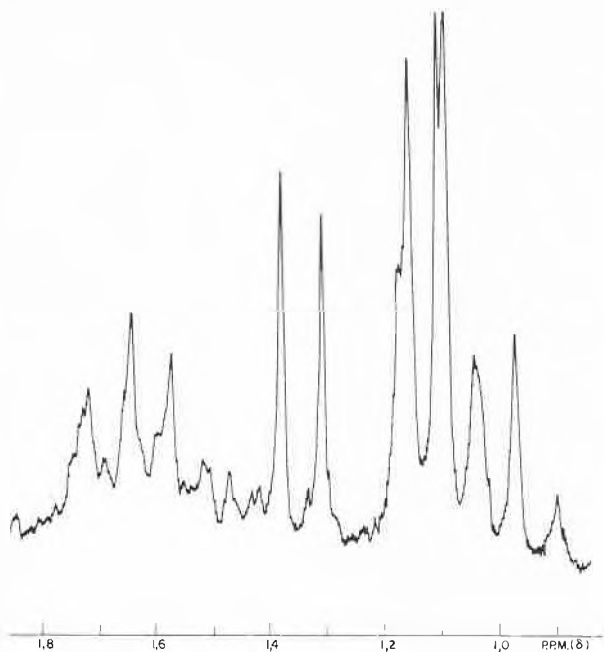


Abb. 3. NMR-Spektrum von Methyl-Äthyladiponitril, hergestellt aus dem bei 124° schmelzenden Diamid (Varian 100 MC)

operationen, die für die vermessenen Proben angewandt wurden. So wurde das bei 124° schmelzende Diamid mehrfach umkristallisiert, bis es dünnschichtchromatographisch aus Butanol-Wasser als Laufmittel einen einheitlichen Fleck zeigte, und das hieraus hergestellte Dinitril wurde über eine 100-m-Kapillarkolonne als gaschromatographisch einheitliche Fraktion abgetrennt.

Die strukturelle Zuordnung der beiden Diamide bleibt somit eine offene Frage.

der Grenzflächenkondensation¹⁶ benutzt. MORGAN und KWOLEK¹⁷ hatten bereits festgestellt, daß diese Methode, auf aromatische Säurechloride, z. B. Terephthaloylchlorid und Hexamethyldiamin, angewendet, selbst unter optimalen Reaktionsbedingungen nur Polymere begrenzten Molekulargewichts ($[\eta] < 1$) liefert. Wir stellten fest, daß bei der Kondensation von Terephthaloylchlorid mit verzweigten Diaminen die Schwierigkeit, hohe $[\eta]$ -Werte zu erzielen, noch erheblich größer ist.

Die systematische Untersuchung des Einflusses sämtlicher Reaktionsvariablen auf das Endmolekulargewicht bestätigte zunächst die dominierende Bedeutung der Konzentration der Reaktionspartner. Mittlere bis hohe Molekulargewichte wurden nur mit sehr verdünnten Lösungen der Ausgangsstoffe erzielt.

Als nächstwichtige Faktoren erwiesen sich die Art und Menge des Säureakzeptors sowie das als organische Phase verwendete Lösungsmittel. Alle übrigen Parameter, wie z. B. die Reaktionszeit und -temperatur, die Rührgeschwindigkeit und die genaue Einhaltung der Äquivalenz zwischen Diamin und Säurechlorid, waren von untergeordneter Bedeutung für das Endmolekulargewicht der Polymeren.

Die Vorversuche führten zu den im experimentellen Teil angegebenen Standardbedingungen, unter denen alle Grenzflächenkondensate hergestellt wurden.

Die Tabelle 2 enthält die an den getrockneten Polymeren gemessenen Daten. Die Grundviskosität $[\eta]$ wurde durch graphische Extrapolation der in 95-prozentiger Schwefelsäure gemessenen η_{spec}/c -Werte für $C \rightarrow 0$ bestimmt. Alle in Tabelle 2 aufgeführten Polyamide sind in konz. Schwefelsäure sehr gut löslich und erleiden bei

Tabelle 2. Terephthalsäurepolyamide aus verzweigten Diaminen

Nr.	Diamin	Polyamid (Kurzbezeichnung)	$[\eta]$	Smp.	Ordnungszustand
1	3-Äthylhexamethylen-	3-Ä-6/T	0,68	180°	amorph
2	3-Isopropylhexamethylen-	3-IP-6/T	0,79	217°	amorph
3	2-Äthyl-4-methylhexamethylen-	2-Ä-4-M-6/T	0,80	200°	amorph
4	2-Methyl-4-äthylhexamethylen-	2-M-4-Ä-6/T	0,91	200°	amorph
5	Isomerenmischung 3 + 4 (1:1)	2,4-M-Ä-6/T	0,75	195°	amorph
6	2,2,4-Trimethylhexamethylen-	2,2,4-M ₃ -6/T	0,86	227°	amorph
7	2,4,4-Trimethylhexamethylen-	2,4,4-M ₃ -6/T	0,82	227°	amorph
8	Isomerenmischung 6 + 7 (1:1)	2,4-M ₃ -6/T	0,90	220°	amorph
9	3-Methylhexamethylen-	3-M-6/T	0,89	259°	kristallin
10	2-Methylhexamethylen-	2-M-6/T	0,88	298°	kristallin
11	2,5-Dimethylhexamethylen-	2,5-M ₂ -6/T	0,73	285°	kristallin
12	Hexamethylen-	6/T	1,20	350°	kristallin

3. Polykondensation mit Terephthalsäure

3.1 Grenzflächenkondensation

Um eine erste orientierende Information über die Eigenschaften der neuen Terephthalsäurepolyamide von verzweigten Diaminen zu erhalten, wurde die Methode

Raumtemperatur während tagelangen Stehens keinen Abbau.

¹⁶ E. L. WITTBECKER und P. W. MORGAN, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 289.

¹⁷ P. W. MORGAN und S. L. KWOLEK, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 313.

Überraschenderweise erwiesen sich alle Polyamide der Tabelle 2 als amorph. Sie zeigen deshalb nicht den scharfen Schmelzpunkt der partiell kristallinen Polyamide (Nylon 6, 6/6 und 11), sondern einen breiten Erweichungsbereich. Für vergleichende Zwecke als gut reproduzierbar ($\pm 2^\circ$) erwies sich nur die Bestimmung des oberen Endes des Schmelzvorgangs, d. h. desjenigen Punktes, bei dem das opake Polymerpulver die ersten klar durchsichtigen Tröpfchen bildet. Der Erweichungsvorgang beginnt schon $10-20^\circ$ unterhalb dieses Punktes.

Zu Vergleichszwecken wurden in die Tabelle 2 noch einige der bereits bekannten Terephthalsäurepolyamide³ aufgenommen, die an der C-Kette des Hexamethylen-diamins keine oder nur eine oder zwei Methylgruppen tragen.

Die gestrichelte Linie in Tabelle 2 trennt die aufgeführten Polyamide deutlich in zwei Gruppen, nämlich eine über 250° schmelzende Serie von kristalliner Struktur und eine unterhalb 230° schmelzende Gruppe mit amorphem Charakter.

Innerhalb der kristallinen Gruppe findet sich eine ausgesprochen starke Strukturabhängigkeit des Schmelzpunktes. So erniedrigt beispielsweise die Einführung einer Methylgruppe in 3-Stellung (Nr. 9 und 12) den Schmelzpunkt um nahezu 100° . Die bloße Verschiebung der Methylgruppe von 3- in 2-Stellung (Nr. 9 und 10) hebt den Schmelzpunkt wieder um 40° an.

Demgegenüber sind die strukturbedingten Schmelzpunktänderungen in der amorphen Gruppe gering. Bemerkenswert in dieser Reihe erscheint das Wiederansteigen des Schmelzpunktes beim Übergang von der 3-Äthyl- zur 3-Isopropylsubstitution (Nr. 1 und 2), nachdem er vom 3-methylierten zum 3-äthylierten Polyamid (Nr. 1 und 9) um 80° gefallen war. Auch der Vergleich eines monomethylierten Polyamides mit einem dimethylierten Produkt (Nr. 9 und 11) zeigt, daß trotz hö-

heren Substitutionsgrades ein Schmelzpunktanstieg beobachtet werden kann. Die in erster Näherung wohl richtige Regel, daß ein höherer Verzweigungsgrad bei Linearpolymeren den Schmelzpunkt erniedrigt, ist also nicht ohne Ausnahmen.

Erstaunlich ist die Kongruenz der beiden Isomerenpaare 3 und 4 sowie 6 und 7. Auch die 50/50prozentigen Mischpolyamide (5, 8) zeigen nur eine geringfügige Depression des Schmelzpunktes und die gleiche Feuchtigkeitenaufnahme wie die Homopolyamide.

Das Schmelzverhalten wurde am Isomerenpaar 6 und 7 in einer vollständigen Mischreihe unter Einbezug des Erweichungspunktes (Sintern) untersucht. Abb. 4 zeigt einerseits das nur schwach ausgeprägte Eutektikum des Schmelzpunktes, andererseits aber auch den deutlich verbreiterten Erweichungsbereich der Mischpolyamide.

3.2 Blockkondensation

Die an Grenzflächenkondensaten beobachteten Eigenschaften gaben Veranlassung, weitere physikalische und chemische Daten an diesen amorphen Terephthalsäurepolyamiden zu studieren. Die hierfür benötigten Polymermengen lassen sich nur schlecht auf dem Wege über die Grenzflächenkondensation herstellen. Besser geeignet ist hierfür die Blockkondensation, bei der das Polyamid unmittelbar als spritzfähiges Granulat anfällt.

Wir wählten für diese Untersuchungen das Polyamid 2,4- M_3 -6/T* (Nr. 8 in Tabelle 2), wobei für die Wahl neben den Eigenschaften des Polymeren auch der Preis und die Liefermöglichkeit für Isophoron als Ausgangsmaterial für die Diaminsynthese bestimmend waren.

Bei der Blockkondensation von Polyamiden des Diamin/Dicarbonsäure-Typs geht man im allgemeinen von den aus diesen beiden Komponenten gebildeten Salzen aus. Mit dieser Zwischenstufe erreicht man einmal eine weitere Eliminierung von Verunreinigungen und zum anderen eine genaue Äquivalenz von Diamin und Dicarbonsäure. Diese bei der Herstellung von Nylon 6/6 so bewährte Methode versagte beim Polyamid 2,4- M_3 -6/T, und zwar aus zwei Gründen: Erstens wurde keine Verringerung der dem Diamin anhaftenden Verunreinigungen bei der Bildung und Umkristallisation des Terephthalats aus verschiedensten Lösungsmitteln beobachtet, und zweitens kommt man bei genau äquivalenter Einstellung des Diamin/Dicarbonsäure-Verhältnisses nicht zu hohen Polymerisationsgraden. Letzteres hat seine Ursache in einer Zyklisierungstendenz des Trimethylhexamethylen-diamins (TMD) zu Trimethylhexamethylenimin (TMI), das mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Die Folge davon ist ein Defizit an Diamin, und man erhält ein mit Carboxylgruppen blockiertes Polyamid niederen Molekulargewichts.

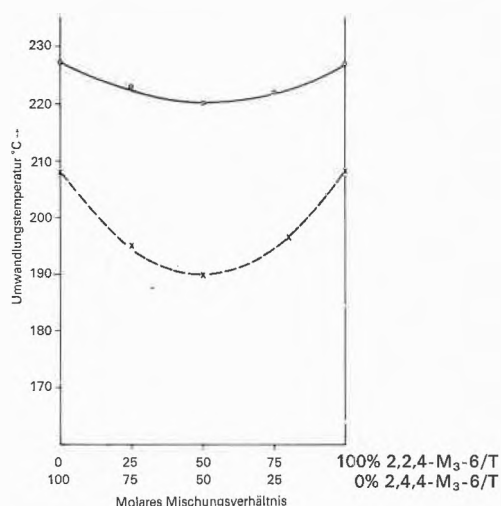


Abb. 4 Schmelzpunkte (○—○) und Erweichungspunkte (×---×) von Mischpolykondensaten der Polyamide 2,2,4- M_3 -6/T und 2,4,4- M_3 -6/T

* Dieses Polyamid befindet sich unter dem Namen Trogamid T® in technischer Versuchsproduktion bei der Firma Dynamit Nobel AG, Troisdorf.

Die relative Zyklisierungstendenz von TMD und Hexamethyldiamin wurde an einem Terephthalsäure-Kopolyamid enthaltend 70 Mol-% TMD und 30 Mol-% Hexamethyldiamin quantitativ untersucht. Die aufgefundenen und gaschromatographisch getrennten Iminen standen im Mol-Verhältnis 10 TMI : 1 Hexamethylenimin, woraus eine um den Faktor 4,3 höhere Zyklisierungstendenz beim TMD gegenüber dem Hexamethyldiamin resultiert.

Interessanterweise wurde die Zyklisierung des TMD nur in Anwesenheit von Säuren beobachtet. Erhitzt man reines TMD auf die bei der Polykondensation üblichen Temperaturen (240–260°), so tritt keine Iminbildung ein.

Bei der Polykondensation von TMD mit Terephthalsäure betragen die Diaminverluste in Form von verflüchtigtem Imin je nach den Polykondensationsbedingungen zwischen 0,8 und 1,5 Mol-%. Bei konstant gehaltenem oder programmiertem Polykondensationsverlauf schwanken die Diaminverluste nur wenig und können durch einen entsprechenden, zu Anfang zugegebenen Überschuß kompensiert werden. Auf diese Weise konnten hochpolymere 2,4-M₃-6/T-Polyamide mit $[\eta]$ -Werten zwischen 1 und 2 gut reproduzierbar direkt aus dem Diamin und der Säure hergestellt werden, vorausgesetzt, daß beide Ausgangsmaterialien einen Reinheitsgrad von $\geq 99,8\%$ aufwiesen. Da auch diese Polykondensation dem bekannten Gleichgewicht $\text{Monomer} \rightleftharpoons \text{Polymer} + \text{H}_2\text{O}$ unterliegt, muß am Ende des Prozesses für eine weitgehende Entfernung des Reaktionswassers gesorgt werden, was durch Rühren oder Evakuieren geschehen kann.

Für die Herstellung von Polyamid 2,4-M₃-6/T im kg-Maßstab wird im experimentellen Teil ein Beispiel gegeben.

4. Eigenschaften des Polyamides 2,4-M₃-6/T

4.1 Viskosimetrie in Lösung und Molekulargewichtsbestimmung

Als Relativmethode zur Kennzeichnung des Polymerisationsgrades von 2,4-M₃-6/T-Polyamiden eignet sich am besten die Bestimmung der Lösungsviskosität. Terephthalsäurepolyamide von stark verzweigten Hexamethyldiaminen lösen sich nicht nur in den bekannten Polyamidlösungsmitteln, wie z. B. Phenol, Kresol, konz. Schwefelsäure und Ameisensäure, sondern darüber hinaus auch in einer 80/20-Vol.-%-Mischung von Chloroform/Methanol. Grundsätzlich können alle diese Lösungsmittel zur Viskosimetrie benutzt werden. Wir wählten konz. Schwefelsäure, da über dieses Lösungsmittel reichlich Vergleichsmaterial zu den semikristallinen Polyamiden vorliegt.

Mehr noch als bei den technischen Polyamiden (Nylon 6, Nylon 6/6) muß beim Viskosimetrieren von Polyamid 2,4-M₃-6/T auf die Konzentration der Schwefelsäure geachtet werden. Wie Abb. 5 zeigt, findet sich bei diesem Polyamid eine weit ausgeprägtere Abhängigkeit der

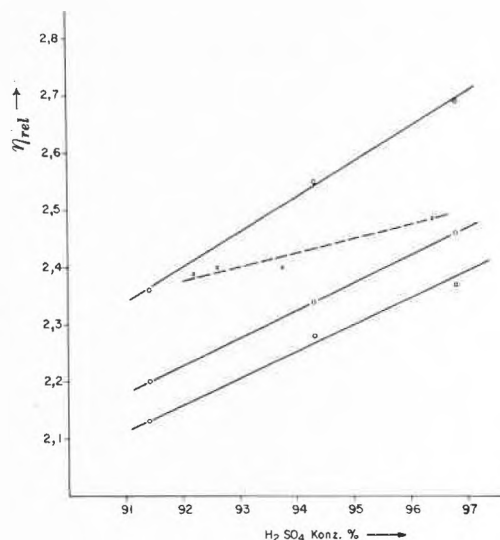


Abb. 5. Abhängigkeit der relativen Viskosität ($c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$) des Polyamides 2,4-M₃-6/T von der Konzentration der Schwefelsäure. Zum Vergleich Nylon 6 $\times$ --- $\times$ nach W. N. DAWYDOFF⁴⁰

η_{rel} -Werte von der Konzentration der Schwefelsäure als beispielsweise bei Nylon 6. Besonders bei Proben mit sehr hohem Molekulargewicht können Abweichungen von $\pm 1\%$ in der Schwefelsäurekonzentration Fehler von 0,06 Einheiten der relativen Viskosität verursachen.

An fünf unstabilierten, im Block kondensierten 2,4-M₃-6/T-Polymeren (P₁ bis P₅), die keinerlei Nachbehandlung wie Extraktion oder Fraktionierung unterworfen worden waren, wurde das Viskositäts-Konzentrationsverhalten im Bereich bis $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ untersucht (Abb. 6). Das Diagramm zeigt das gewohnte Bild von Geraden, die mit steigendem Molekulargewicht gegen die Abszisse stärker geneigt sind und die bei der Extrapolation gegen $c = 0$ die Grundviskosität $[\eta]$ als Ordinatenabschnitte liefern.

Es wurde nun untersucht, ob sich $[\eta]$ aus einer einzigen Viskositätsmessung errechnen läßt, wofür bekanntlich zahlreiche Gleichungen vorgeschlagen wurden, die alle auf den Bakerschen Ansatz (1) zurückgehen, und worin K eine

$$(1) \quad \eta_{rel} = (1 + a \cdot c_v)^K$$

$$(2) \quad [\eta] = \frac{\eta_{spec}/c}{1 + K \cdot \eta_{spec}}$$

von der Art des Polymeren und vom Lösungsmittel abhängige Materialkonstante darstellt. Wir wählten zu diesem Zweck die Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE (2) und prüften die Konstanz von K an Hand der graphisch ermittelten $[\eta]$ -Werte und der 20 Viskositätsmeßpunkte, die die Grundlage von Abb. 6 bilden.

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei die errechneten K -Werte sowohl vertikal (für jede Polymerprobe) als auch horizontal (für jede Konzentration) gemittelt wurden. Diese K -Werte zeigen eindeutig eine fallende Tendenz mit steigendem Molekular-

Tabelle 3. K -Werte errechnet aus der Gleichung von SCHULZ-BLASCHKE
(Proben P_1 bis P_5 des Polyamides 2,4- M_3 -6/T viskosimetriert in 96,8prozentiger H_2SO_4 bei 20°)

C	$P_1 [\eta] = 0,82$			$P_2 [\eta] = 0,94$			$P_3 [\eta] = 1,09$			$P_4 [\eta] = 1,22$			$P_5 [\eta] = 1,25$			$\bar{K}$
	η_{rel}	η_{spec}/c	K	η_{rel}	η_{spec}/c	K	η_{rel}	η_{spec}/c	K	η_{rel}	η_{spec}/c	K	η_{rel}	η_{spec}/c	K	
1	2,01	1,01	0,228	2,19	1,19	0,223	2,45	1,45	0,227	2,61	1,61	0,201	2,65	1,65	0,194	0,215
0,75	1,72	0,96	0,238	1,85	1,13	0,219	2,02	1,36	0,243	2,13	1,51	0,211	2,16	1,55	0,206	0,223
0,5	1,46	0,92	0,266	1,54	1,07	0,258	1,63	1,27	0,260	1,72	1,42	0,233	1,71	1,43	0,201	0,244
0,25	1,22	0,87	0,255	1,25	1,00	0,255	1,30	1,18	0,280	1,33	1,32	0,262	1,34	1,36	0,248	0,260
			$\bar{K} = 0,247$				$\bar{K} = 0,239$				$\bar{K} = 0,252$				$\bar{K} = 0,227$	$\bar{K} = 0,212$

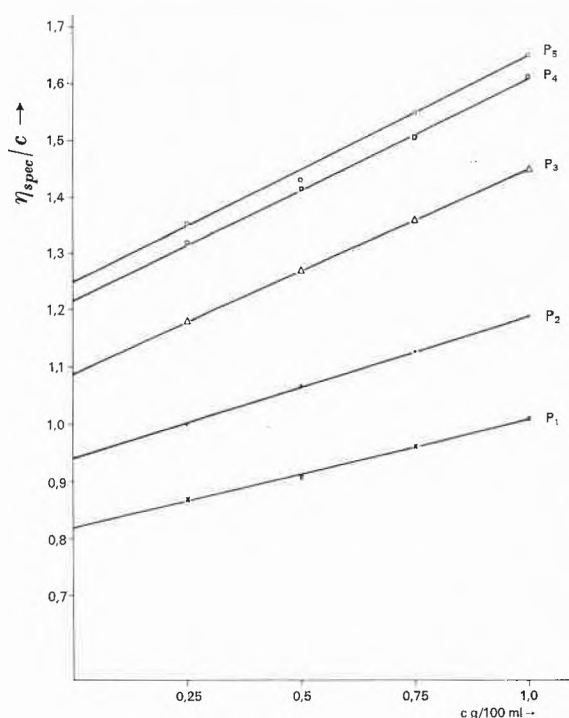


Abb. 6. Viskositäts-Konzentrationskurven von 5 Proben Polyamid 2,4- M_3 -6/T mit verschiedenem Polymerisationsgrad (vgl. hierzu Tabelle 3)

gewicht der Proben und mit zunehmender Konzentration.

Auf den engen Gültigkeitsbereich der Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE oder von anderen aus dem Bakerschen Ansatz abgeleiteten Formeln ist schon verschiedentlich hingewiesen worden¹⁸.

Beschränkt man sich aber im Falle des Polyamides 2,4- M_3 -6/T auf den in der Tabelle 3 markierten linken Meßbereich, so kann $[\eta]$ nach Gl. (2) mit $K = 0,25$ aus einer einzigen Viskositätsmessung mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 10\%$ berechnet werden.

Der nächste Schritt hätte darin bestehen sollen, die Grundviskositäten $[\eta]$ der Proben P_1 bis P_5 mit den Zahlenmitteln des Molekulargewichts M_n in Beziehung

zu setzen. Dank der guten Löslichkeit des Polyamides in Chloroform/Methanol schienen beste Voraussetzungen für die Bestimmung von M_n durch Endgruppentitration und Dampfdruck-Osmometrie gegeben. Beide Methoden versagten jedoch ihren Dienst. Die Endgruppentitrationen lieferten Hinweise, daß neben titrierbaren NH_2 - und $COOH$ -Gruppen auch noch modifizierte Endgruppen vorliegen, die durch Titration nicht erfaßt werden, während die Dampfdruck-Osmometrie versagte, weil zumindest bei den höhermolekularen Proben P_2 bis P_5 Molekülassoziationen auftreten, wodurch zu hohe M_n -Werte vorgetäuscht werden. Es wird deshalb auf eine Wiedergabe der Meßwerte verzichtet, doch kann soviel gesagt werden, daß die Proben P_1 bis P_5 im Molekulargewichtsbereich (M_n) zwischen 8000 und 25000 liegen, also in der gleichen Größenordnung wie die bekannten technischen Polyamide entsprechender Grundviskositäten.

4.2 Schmelzviskosität

Bei der Herstellung von 2,4- M_3 -6/T-Polyamiden nach dem Schmelzverfahren im Autoklaven war bereits festgestellt worden, daß die Polymeren schon im niederen Molekulargewichtsbereich (< 20000) eine für Polyamide ungewöhnlich hohe Schmelzviskosität besitzen. Zur quantitativen Messung der Schmelzviskosität wurde eine relativ niedermolekulare Probe ($\eta_{rel} = 2,24$, $[\eta] = 0,97$) eingesetzt, deren M_n -Wert keinesfalls über 20000 liegen dürfte. Sie wurde bei zwei Temperaturen (225° und 250°) und bei verschiedenen Schergefällen bis 1000 sec^{-1} gemessen. Im Bereich niederer Schergeschwindigkeiten gelangte ein Cone-Plate-Viskosimeter und bei hohen Schergeschwindigkeiten ein Kapillarextrusions-Viskosimeter zum Einsatz. Die erhaltenen Fließkurven zeigten gute Kontinuität im Übergangsbereich beider Instrumente. Alle Messungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre an sorgfältig getrocknetem Polymer ($H_2O < 0,1\%$) durchgeführt. Beides ist Voraussetzung für eine hinreichende Konstanz der Schmelzviskosität innerhalb der Meßdauer.

In der Abb. 7 ist die scheinbare Viskosität η^* des Polymeren bei 225° und 250° gegen das Schergefälle

¹⁸ H. FRIND und W. SCHRAHEK, *Makromol. Chem.* 17 (1955) 1.

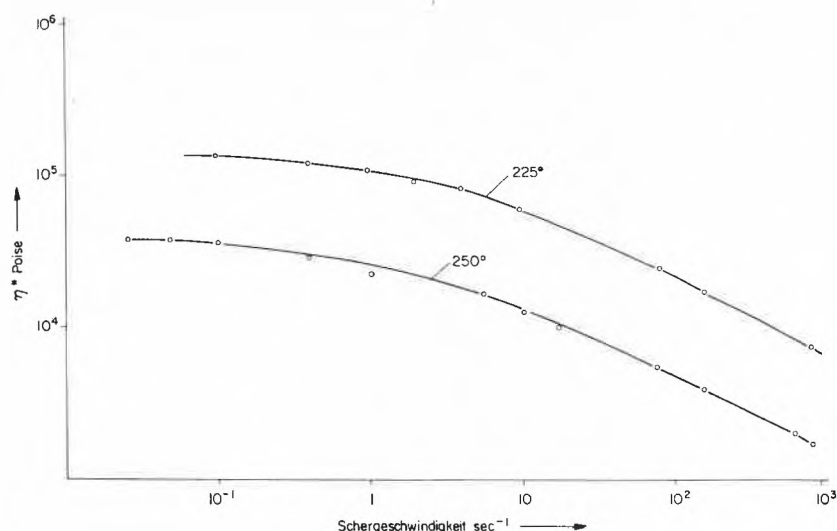


Abb. 7. Scheinbare Schmelzviskosität einer Probe Polyamid 2,4-M₃-6/T ($[\eta] = 0,97$) als Funktion der Schergeschwindigkeit

aufgetragen. Man erkennt die ausgeprägte Strukturviskosität, die bereits bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten einsetzt, als es sonst bei Polyamiden gefunden wird. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abb. 8 eine andere Darstellung gewählt, die auch den Temperatureinfluß auf die scheinbare Viskosität deutlicher zum

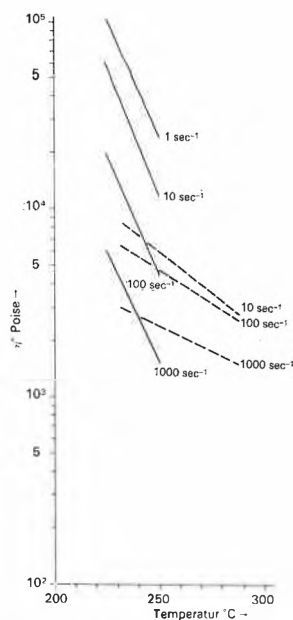


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Schmelzviskosität von Polyamid 2,4-M₃-6/T bei verschiedenen Schergefällen. Zum Vergleich Nylon 6 ----- nach E. C. BERNHARDT¹⁹

Ausdruck bringt. Zum Vergleich wurden außerdem Literaturwerte¹⁹ von Nylon 6 ($\eta_{rel} = 2,8$) eingetragen. Leider standen Meßwerte an Nylon 6 mit einer näher bei 2,24 liegenden relativen Viskosität nicht zur Ver-

fügung. In diesem Falle wäre der Unterschied zwischen den Fließkurven beider Polyamide noch krasser hervorgetreten.

Wenn auch das Polyamid 2,4-M₃-6/T unter den bis jetzt schmelzviskosimetrisch vermessenen Polyamiden eine Sonderstellung einnimmt, so gibt es doch durchaus technische Linearpolymere, z. B. die Polycarbonate oder Hart-PVC, die gleiche oder sogar noch höhere Schmelzviskositäten aufweisen. Am nächsten scheint das Polyamid 2,4-M₃-6/T im Fließverhalten dem Polycarbonat aus Bisphenol A (Makrolon, Lexan) zu stehen.

4.3 Morphologie im festen Zustand

Das Polyamid 2,4-M₃-6/T ist normalerweise optisch leer und somit ein untaugliches Objekt für licht- oder elektronenmikroskopische Untersuchungen. Dagegen liefert dieses Polyamid Röntgenbeugungsspektren, die eine Aussage über den Ordnungszustand im molekularen Bereich gestatten.

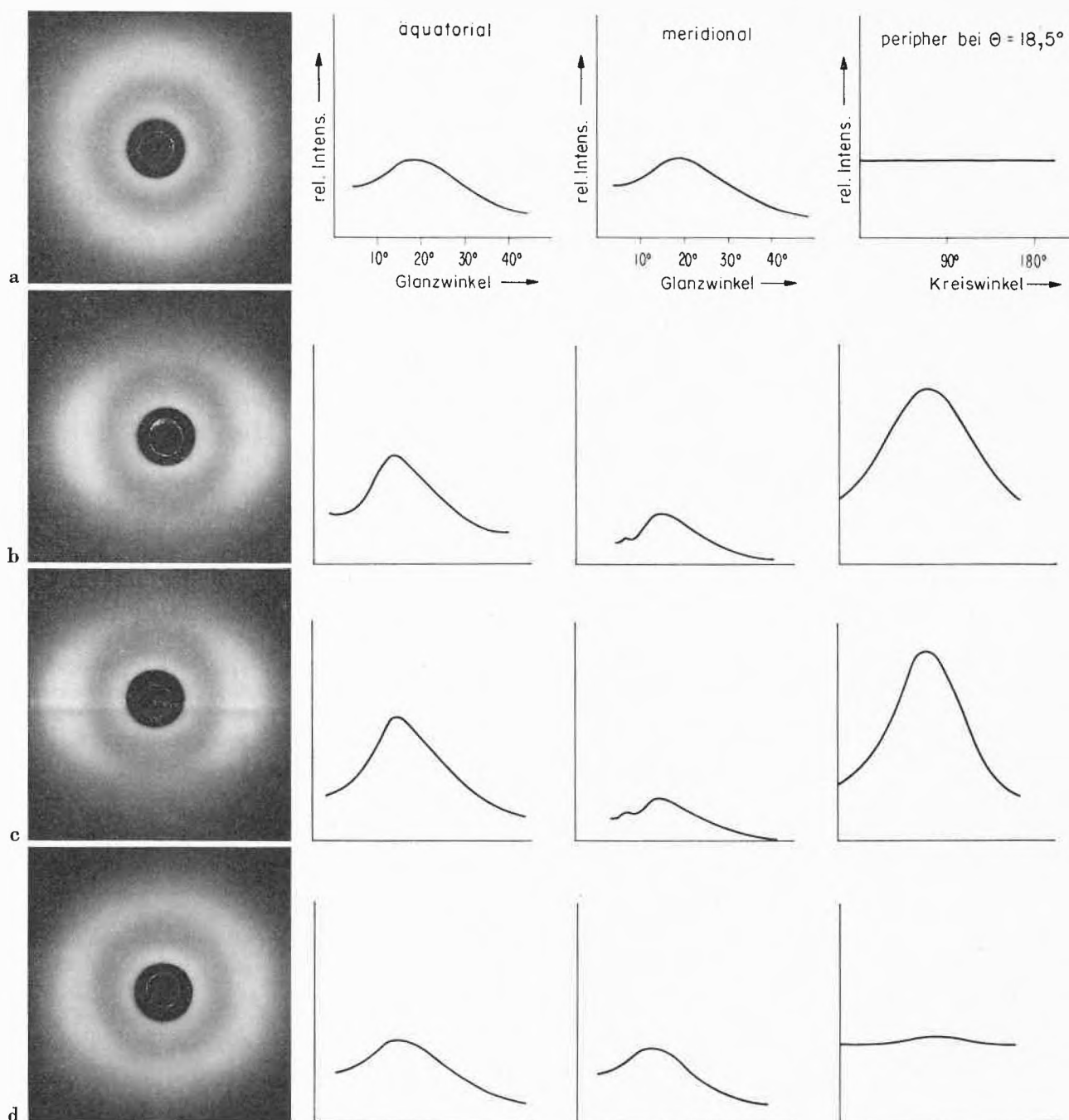
Abb. 9 zeigt die Röntgenbeugungsspektren (Faserdiagramme) von 4 Monofilproben von etwa 0,5 mm Durchmesser, die wie folgt hergestellt wurden:

- a) extrudiert, luftgekühlt, aufgewickelt
- b) extrudiert, warmverstreckt im Verhältnis 1:3,2, aufgewickelt
- c) Probe b) 2 Std. bei 150° unter Spannung getempert
- d) Probe b) 2 Std. bei 90° unter Spannung in Wasser behandelt

Nach dieser Vorbereitung waren die Proben a) bis c) unverändert klar durchsichtig, während sich die Probe d) über die ganze behandelte Fadenlänge gleichmäßig getrübt hatte.

Das gemeinsame Merkmal aller vier Faserdiagramme ist ein ungewöhnlich niedriger Ordnungszustand des Polyamides, wie er bisher nur bei Nylon 6 in der Schmelze oder bei extrem abgeschreckten Proben gefunden

¹⁹ E. C. BERNHARDT, *Processing of Thermoplastic Materials*, New York 1959, S. 582.

Abb. 9. Röntgenaufnahmen von Polyamid 2,4-M₃-6/T

wurde^{20, 21, 22}. Dieser von HENDUS²³ als δ -Phase bezeichnete amorphe Zustand weist im Röntgendiagramm von Nylon 6 einen breiten, diffusen Halo auf, dessen Streumaximum einem Bragg'schen Netzebenenabstand von $d_1 = 4,8 \text{ \AA}$ entspricht. RYBNIKAR und BURDA²⁰ fanden noch einen weiteren, nur sehr schwach ausgeprägten

Interferenzring, der einem d_2 -Wert von $8 \text{ \AA}$ entspricht. Während d_1 den mittleren Abstand der Polymerketten wiedergibt, dürfte d_2 der mittleren Segmentlänge zuzuordnen sein.

Zur genauen Bestimmung der Interferenzmaxima der Proben a) bis d) wurden diese nochmals nach der Zählrohrmethode (Philips PW 10 mit Goniometer und Proportionalzähler) vermessen, und zwar sowohl radial am Äquator und Meridian als auch peripher bei verschiedenen Glanzwinkeln. Bei dieser Aufnahmetechnik erscheinen bei den verestreckten Proben b) und c) auch ganz

²⁰ F. RYBNIKAR und J. BURDA, *Faserforsch. Textiltech.* 12 (1961) 324.

²¹ C. RUSCHER, V. GRÖBE und H. VERSÄUMER, *ibid.* 12 (1961) 214.

²² A. REICHEL und A. PRIETZSCH, *Angew. Chem.* 74 (1962) 562.

²³ H. HENDUS, K. SCHMIEDER, G. SCHNELL und K. A. WOLF, *Kunststoff-Handbuch*, München 1966, Bd. VI, S. 87.

schwach die d_2 -Interferenzen, die auf den in Abb. 9 reproduzierten Röntgenphotos nicht, und auf dem Originalfilm nur gerade eben erkennbar sind. Die Resultate, die in Abb. 9 dargestellt sind, lassen sich folgendermaßen deuten:

1. Das extrudierte und ohne Abschreckung abgekühlte Polyamid 2,4- M_3 -6/T befindet sich im amorphen δ -Zustand ohne Vorzugsorientierung und mit sehr breit streuenden Netzebenenabständen von im Mittel $d_1 = 4,9$ Å und $d_2 = 7,7$ Å.
2. Beim Verstrecken (Abb. 9b) konzentrieren sich die d_1 -Reflexe am Äquator, die d_2 -Reflexe am Meridian, ohne daß sich dabei die Netzebenenabstände ändern. Es tritt also eine Parallelisierung der Molekülketten zur Faserachse ein, die allerdings recht unvollkommen ist.
3. Beim Tempern oberhalb T_C und unter Spannung tritt eine weitere Intensitätssteigerung des d_1 -Reflexes am Äquator ein, was einer Nachorientierung gleichkommt.
4. Beim Erhitzen des verstreckten Monofil unter Spannung in Wasser von 90° (Abb. 9d) wird die Orientierung zurückgebildet und praktisch der Zustand der Probe a) wiederhergestellt.

Die makroskopisch sichtbare Trübung der Probe d) hat also nichts mit einem Kristallisationsvorgang zu tun. Mikroskopisch und elektronenmikroskopisch lassen sich keine sphärolithähnlichen Sekundärstrukturen erkennen. Das Elektronenmikroskopbild ist schwer zu deuten. Am ehesten lassen sich die beobachteten Texturen mit Reißbildung in submikroskopischen Bereichen erklären. In diese Richtung weisen auch Dichtemessungen, die bei der Probe d) eine Abnahme auf 1,127 von ursprünglich 1,138 (Probe b) ergaben.

Wie bei allen geradzahligem Polyamiden ist auch beim Polyamid 2,4- M_3 -6/T der Meridianreflex d_2 nur sehr schwach ausgebildet. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das Nylon 6, das gut ausgebildete Meridianreflexe

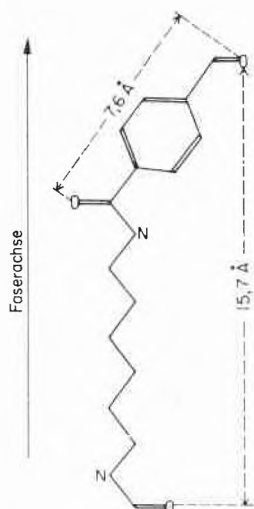


Abb. 10. Gemessene Identitätsperiode an der Grundeinheit des gestreckten Moleküls von Polyamid 2,4- M_3 -6/T

liefert, deren Braggsche Schichtlinienabstände der halben Identitätsperiode entsprechen.

Beim Polyamid 2,4- M_3 -6/T ergibt sich am gestreckten Molekülmodell mit den üblichen Valenzwinkeln und Atomabständen (Abb. 10) eine Identitätsperiode von 15,7 Å. Der gefundene Netzebenenabstand von 7,7 Å würde also recht gut mit der halben Identitätsperiode übereinstimmen. Nicht auszuschließen ist aber auch die Möglichkeit, daß der Meridianreflex von in die Faserachse gedrehten Terephthalsäuresegmenten herrührt, deren Sauerstoffatome einen Schichtlinienabstand von 7,6 Å aufweisen. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Deutung kann vorläufig nicht getroffen werden.

Von besonderem Interesse war die Frage, ob in dem vollständig amorphen Polyamid 2,4- M_3 -6/T Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden oder nicht. Eine Aussage hierüber erlaubt die Untersuchung der NH-Valenzschwingung, die im ungestörten Zustand bei 3430 cm^{-1} absorbiert, bei Vorliegen von Wasserstoffbindungen jedoch unter dem Einfluß der CO-Gruppe nach niedrigeren Frequenzen bis gegen 3290 cm^{-1} verschoben wird^{24, 25, 26}.

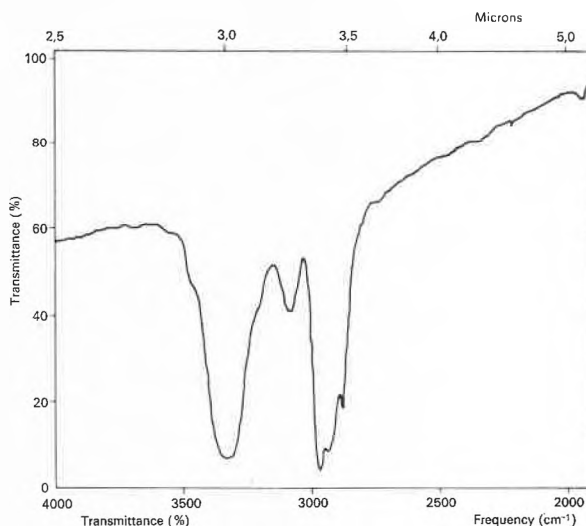


Abb. 11. Infrarot-Teilspektrum eines trockenen Filmes von Polyamid 2,4- M_3 -6/T (Perkin-Elmer 337)

Ein aus Chloroform/Methanol gegossener, scharf getrockneter Film von Polyamid 2,4- M_3 -6/T lieferte in einem Gitterspektrographen mit hohem Auflösungsvermögen (Perkin-Elmer 337) das in Abb. 11 wiedergegebene Teilspektrum. Die nach 3330 cm^{-1} verschobene NH-Bande und die nur schwach ausgeprägte Schulter bei 3450 cm^{-1} zeigen an, daß überraschenderweise auch bei diesem amorphen Polyamid der weitaus größte Teil der NH-Gruppen Wasserstoffbindungen mit benachbarten CO-Gruppen eingegangen ist.

²⁴ N. W. NIKITION, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR* 1 (1956) 92.

²⁵ D. S. TRIFAN und J. E. TERNZI, *J. Polymer Sci.* 28 (1958) 443.

²⁶ H. HENDUS, K. SCHMIEDER, G. SCHNELL und K. A. WOLF, *Festschrift Carl Wurster, BASF* 1960, S. 293.

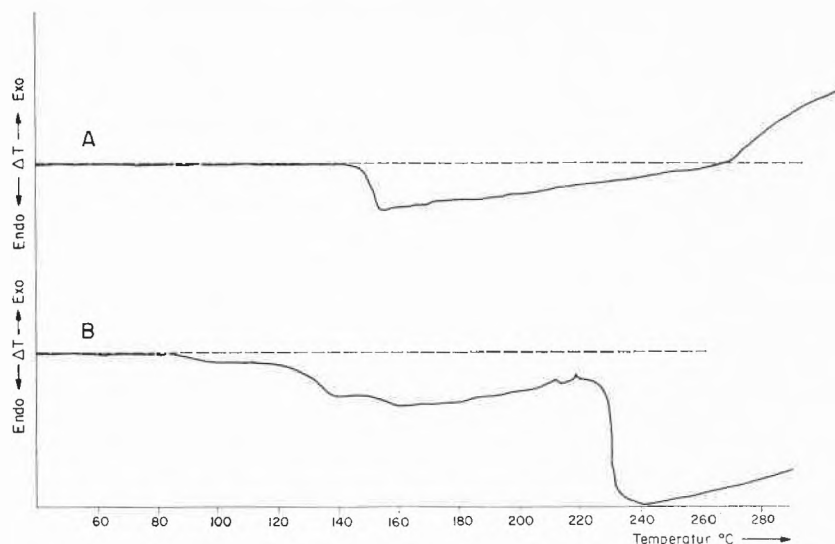


Abb. 12
DTA-Kurven von Polyamid 2,4-M₃-6/T;
A trocken, B mit 1,5% H₂O (Du Pont DTA 900,
Aufheizgeschwindigkeit 20°/min)

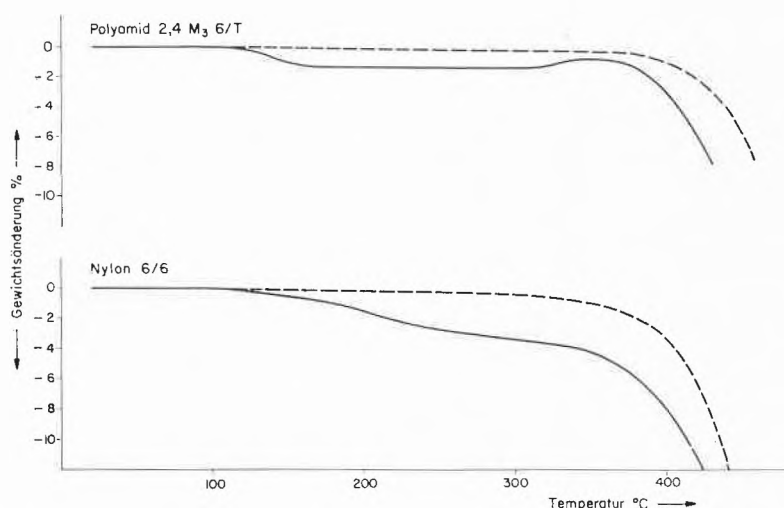


Abb. 13. TGA-Kurven von Polyamid 2,4-M₃-6/T und Nylon 6/6 (Zytel 101), — in Luft, ---- in Stickstoff (Du Pont TGA 950, Aufheizgeschwindigkeit 20°/min)

4.4 Thermoanalyse

Das Polyamid 2,4-M₃-6/T wurde sowohl differentialthermoanalytisch (DTA) als auch thermogravimetrisch (TGA) untersucht, wofür das Du-Pont-Gerät DTA 900 mit Zusatzgerät TGA 950 verwendet wurde. Vom fein gemahlenen Polyamid ($[\eta] = 1,25$) wurde eine Probe scharf getrocknet (A), die andere (B) durch Lagern an feuchter Atmosphäre auf einen Wassergehalt von genau 1,50% gebracht.

In der Abb. 12 sind die DTA-Kurven der Proben A und B bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°/min in Luft aufgetragen. Während die trockene Probe nur einen einzigen Phasenumwandlungspunkt bei $T_G = 149^\circ$ zeigt, lieferte die feuchte Probe zusätzlich zwei endotherme Peaks, die durch Wärmeentzug bei der Verdampfung des oberflächlich gebundenen Wassers ($\sim 100^\circ$) und durch Abgabe des Restwassers beim Schmelzen unter Aufschäumen (220–230°) zu erklären sind. Der Glaspunkt T_G ist bei der feuchten Probe um 21° auf 128° erniedrigt, was mit der bekannten Weichmacherwirkung

des Wassers auf Polyamide in Einklang steht. Wie auf Grund der amorphen Natur des Polyamides 2,4-M₃-6/T zu erwarten war, fehlt in der DTA-Kurve der bei den partiell kristallinen Polyamiden stets vorhandene scharfe Peak beim Schmelzpunkt des kristallinen Anteils²⁷. Dagegen zeigt die Kurve des trockenen Polyamids eine sprunghafte Wärmeentwicklung bei 270°, die in diesem hohen Temperaturgebiet nicht mehr als Phasenumwandlungspunkt, sondern nur als exotherme oxidative Zersetzung gedeutet werden kann. Diese Zersetzung findet sich auch in der TGA-Kurve (Abb. 13), allerdings erst bei $\sim 300^\circ$. Die leichte Gewichtszunahme deutet auf die Bildung polymerer Oxidationsprodukte, die erst bei 360° abgebaut werden. Eine dritte Diskontinuität in der TGA-Kurve findet sich schon bei 120–160°, wo unter Sauerstoffeinwirkung ein geringer Gewichtsverlust eintritt. Unter Stickstoff wird hingegen bis 380° keine Gewichtsänderung registriert.

²⁷ B. KE und A. W. Sisko, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) 99.

Zum Vergleich wurde ein rein aliphatisches Polyamid (Nylon 6/6) herangezogen, das unter Stickstoff ein ganz ähnliches TGA-Diagramm ergibt wie das Polyamid 2,4-M₃-6/T, unter Luftzutritt jedoch ein anderes Verhalten zeigt. Es findet sich oberhalb 100° keine Phase konstanten Gewichtes mehr, auch wird keine intermediäre Gewichtszunahme beobachtet. Es lassen sich nur zwei Oxidationsphasen erkennen, die enger zusammenliegen als beim Polyamid 2,4-M₃-6/T.

4.5 Farbzentren

Eine große Anzahl von Polyamiden zeigt bei Scherbeanspruchung, wie z. B. Granulieren, Zerreißen oder Verstrecken, sowie unter dem Einfluß energiereicher Strahlen vorübergehende Verfärbungen nach gelben, roten oder blauen Farbtönen, die auf die Bildung freier Radikale zurückgeführt werden^{28, 29, 30, 31}.

Die in der Weise verfärbten Polyamide liefern charakteristische ESR-Spektren sowie Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des Lichtes, die sich als Funktion der Parameter Energiezufuhr, Temperatur und Zeit verändern. An Hand systematischer Aufnahmen solcher Spektren war es möglich, sowohl die Radikalkonzentration als auch die Kinetik der Radikalbildung und -rückbildung zu messen^{32, 33}.

Die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren wurde auch herangezogen, um die Kernfrage nach der Natur der gebildeten freien Radikale zu beantworten. Wenn auch die Spektren noch nicht in allen Einzelheiten widerspruchsfrei gedeutet werden können, so herrscht doch Übereinstimmung darüber, daß sowohl bei monomeren

N-substituierten Amiden^{34, 35} als auch bei Polyamiden (GRAVES und ORMEROD, KASHIWAGI) Radikale des Typs $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ vorherrschen.

Das Polyamid 2,4-M₃-6/T färbt sich bei starker Scherbeanspruchung – am augenfälligsten bei der Kaltverstreckung von Monofilen – oder bei der Bestrahlung mit γ -Strahlen oder energiereichen Elektronen purpurblau bis schwarzblau. Bei Raumtemperatur – unter Luft- und Lichtabschluß – ist die Farbe tagelang beständig. Sie verschwindet rasch bei Erwärmen, bei Zutritt von Sauerstoff oder bei Bestrahlen mit UV-Licht. Das Absorptionsspektrum zeigt zwei Banden bei 370 m μ und 565 m μ , wovon die letztere für die Blaufärbung verantwortlich ist. In der Abb. 14 sind die Absorptionsspektren

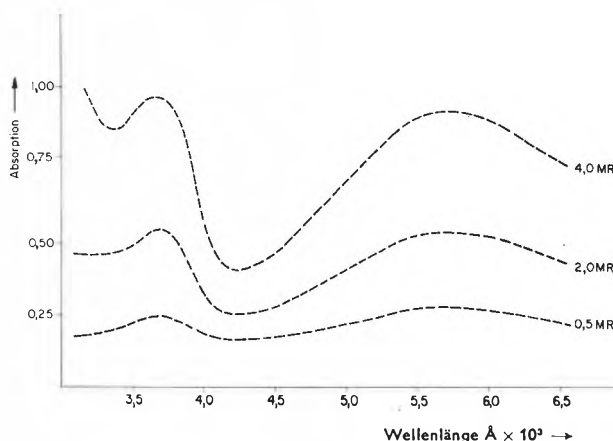


Abb. 14. Lichtabsorption eines Filmes aus Polyamid 2,4-M₃-6/T in Abhängigkeit von der Strahlendosis

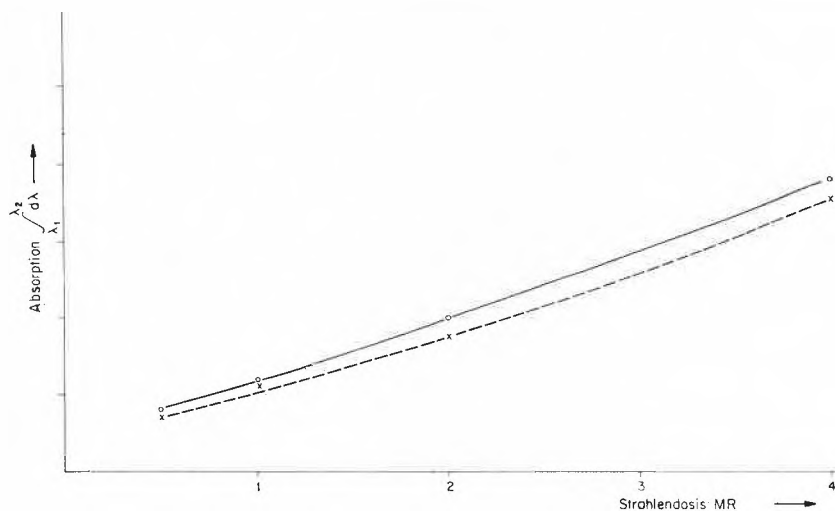


Abb. 15. Flächenintegral der Lichtabsorption bei 370 m μ (O—O) und 565 m μ (x---x) in Abhängigkeit von der Strahlendosis

²⁸ J. ZIMMERMANN, *J. Appl. Polymer Sci.* 2 (1959) 181.

²⁹ C. T. GRAVES und M. G. ORMEROD, *Polymer* 4 (1963) 81.

³⁰ M. KASHIWAGI, *J. Polymer Sci. A1* (1963) 189.

³¹ P. MATTHIES, J. SCHLAG und E. SCHWARTZ, *Angew. Chem.* 77 (1965) 323.

³² Y. SHINOHARA und D. BALLANTINE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3042.

³³ V. J. KRASNANSKY, M. S. PARKER und R. E. FLORIN, *J. Physic. Chem.* 70 (1966) 40.

von drei Filmproben dargestellt, die 2 MeV-Elektronen in Dosen von 0,5, 2,0 und 4,0 Mr eingestrahlt erhielten. In Abb. 15 ist die Absorptionsfläche jeder Bande als Funktion der Strahlendosis aufgetragen, und man er-

³⁴ E. J. BURRELL jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 574.

³⁵ J. D. BENNETT et al., *J. Chem. Physics* 29 (1958) 249.

kennt, daß beide Banden mit annähernd gleicher Geschwindigkeit an Intensität zunehmen. Auch das Abklingen der Farbintensität geschieht für beide Banden synchron, so daß offenbar beide Banden vom selben Farbzentrum herrühren.

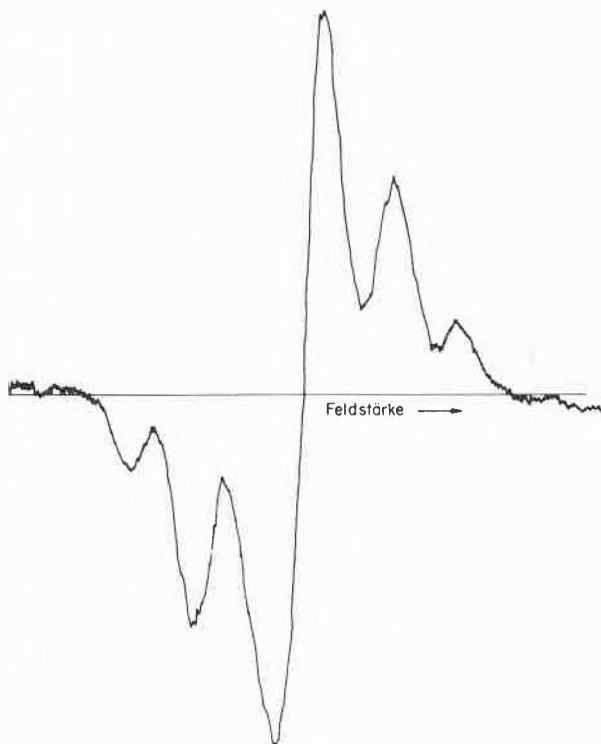


Abb. 16. ESR-Spektrum (1. Ableitung) einer orientierten Filmprobe aus Polyamid 2,4-M₃-6/T, bestrahlt mit 2 MeV-Elektronen (aufgenommen bei Raumtemperatur unmittelbar nach der Bestrahlung)

Das ESR-Spektrum einer blauen Probe von Polyamid 2,4-M₃-6/T (Abb. 16) weist in der Hauptsache fünf Linien auf, die nach GRAVES und ORMEROD als Überlagerung eines Quartetts und eines Singletts angesehen werden können. Dabei resultiert das Quartett aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons am α -C-Atom des Diamins mit drei benachbarten H-Atomen (Abb. 17). Das Singlett wird einem hypothetischen Sauer-

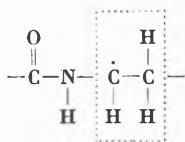


Abb. 17

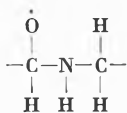


Abb. 18

stoffradikal der Carbonylgruppe entsprechend Abb. 18 zugeschrieben.

Daß auch das Polyamid 2,4-M₃-6/T eine relativ einfache fünflinige Hyperfeinstruktur liefert, war ein überraschender Befund, denn die so gänzlich verschiedenen Substitutionsverhältnisse an den Kohlenstoffatomen C₁ und C₂ bzw. C₅ und C₆ der Diaminkette ließen mehr als zwei Radikaltypen und kompliziertere Spinkoppelungsverhältnisse erwarten. Die Anwesenheit weiterer Radi-

kale in niedriger Konzentration kann allenfalls aus den schlecht aufgelösten Randpartien des ESR-Spektrums herausgelesen werden.

Ebenfalls in diese Richtung, und zwar auf die Existenz dreier verschiedener Radikaltypen, deuten Thermolumineszenzmessungen, die von G.E. ASHBY in einer Apparatur ausgeführt wurden, die sich für Oxylumineszenzmessungen bereits gut bewährt hat³⁶. Erhitzt man blaues, bestrahltes Polyamid 2,4-M₃-6/T in einer licht- und luftdichten Kammer in einer Inertgasatmosphäre (Argon), so wird von der Probe Licht ausgestrahlt, dessen Intensität in der Größenordnung von 10⁻¹⁰ bis 10⁻⁸ Lumen liegt. Trifft das Licht die Kathode einer Verstärkerröhre, so entsteht ein Anodenstrom, der der eingestrahnten Lichtintensität proportional ist und in Form einer Kurve aufgezeichnet werden kann. Eine solche Photometerkurve von blauem, bestrahltem Polyamid 2,4-M₃-6/T ist in Abb. 19 dargestellt. Die drei Intensitätsmaxima bei 42, 80 und 110° lassen erkennen, daß der angeregte Molekülzustand stufenweise in den Normalzustand zurückgeführt wird, und zwar bei Temperaturen, die weit unter der Glastemperatur ($T_g = 149^\circ$) liegen. Oberhalb 110° ist die blaue Farbe vollkommen verschwunden.

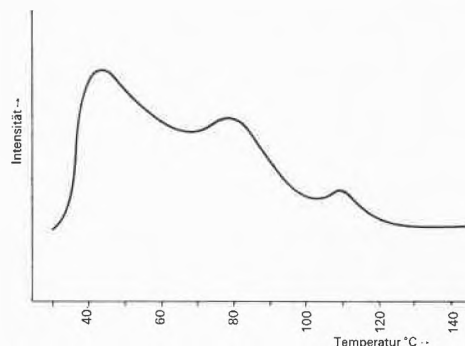


Abb. 19. Intensität des von einer bestrahlten Probe aus Polyamid 2,4-M₃-6/T emittierten Thermolumineszenzlichtes in Abhängigkeit von der Temperatur (Maxima bei 42, 80 und 110°)

Es erscheint verfrüht, weitergehende Spekulationen über die Elementarvorgänge bei den drei Intensitätsmaxima anzustellen. Doch dürfte hier eine unseres Wissens erstmalig bei radikalhaltigen Polymeren angewandte Methode vorliegen, die bei weiterer Verfeinerung, wie z. B. der Messung der Wellenlängen des ausgestrahlten Lichtes, zur Charakterisierung und Lokalisierung der Radikalstellen in bestrahlten Polymeren beitragen könnte.

Die Verfasser danken der Firma Hibernia AG, Wanne-Eickel, für die Überlassung von Diaminen, den Herren Prof. Dr. H. HOPFF, Prof. Dr. H.-G. ELIAS, Dr. E. KOVATS von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich sowie Herrn Dr. G. MACKEY vom Mellon Institute für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung spezieller Messungen und für wertvolle Diskussionen.

³⁶ G.E. ASHBY, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) 100.

5. Experimenteller Teil*

(mitbearbeitet von G. ELFERS)

1. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch)

Ausgangsprodukt für die Herstellung der Trimethyladipinsäure war *trans*-3,5,5-Trimethylcyclohexanol (Dihydroisophorol) vom Smp. 57°. Es kann ebenso gut vom *cis*-Isomeren (Smp. 37°) oder den (meist flüssigen) Mischungen beider Isomeren ausgegangen werden.

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und geheiztem Zulauftrichter versehenen 4-Liter-4-Hals-Kolben wurden 1150 ml 60prozentiger Salpetersäure ($d=1,37$) und 0,5 g Ammoniumvanadat gegeben. Im Wasserbad wurde auf 55° erwärmt und dann mit dem Zutropfen von 525 g Trimethylcyclohexanol begonnen. Durch Eiskühlung wurde die Temperatur auf 60–65° gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Eiskühlung durch ein Wasserbad von 60° ersetzt und im Laufe einer Stunde auf 90–95° erwärmt. Gleichzeitig wurde ein kräftiger Luftstrom zur Entfernung der nitrosen Gase durch den Kolben geleitet.

Nach Erreichen der Innentemperatur von 90–95° wurde abgekühlt und unter Eiskühlung und Rühren mit gesättigter Natronlauge bis pH 4–5 neutralisiert, wobei die grüne Farbe in Gelb umschlägt. Der größte Teil der Trimethyladipinsäure schied sich als obenauf schwimmendes Öl ab, das abgetrennt wurde. Die wässrige Schicht wurde dreimal mit Äther extrahiert und diese Lösungen mit der Hauptmenge der Säure vereinigt.

Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl in einem Hickmann-Kolben im Hochvakuum destilliert. Es wurden 603 g (87% der Theorie) bei 165–168° (0,1 mm) siedende Trimethyladipinsäure als gelbliches Öl erhalten, aus dem bei längerem Stehen das bei 101° schmelzende 2,2,4-Isomere teilweise auskristallisierte. Da eine saubere Trennung in die beiden Isomeren an dieser Stelle nur unter großen Verlusten durchgeführt werden kann, wurde bis zur Diamidstufe mit der Mischung weitergearbeitet.

2. Darstellung von 3-Äthyladipinsäure

489 g 4-Äthylcyclohexanol wurden entsprechend Ziffer 1 mit Salpetersäure oxydiert. Da beim Neutralisieren mit Natronlauge keine Schichtentrennung eintrat, wurde in einem Universalextraktor während 5 Tagen mit Chloroform extrahiert. Das nach Verdampfen des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde in einem Hickmann-Kolben im Hochvakuum destilliert, wobei 478 g (72% der Theorie) bei 172–173° (0,1 mm) siedende 3-Äthyladipinsäure erhalten wurden. Die zunächst ölige Säure kristallisierte beim Stehen und zeigte dann einen Smp. von 55–56° (Lit. 58–59°)³⁷.

3. Darstellung von 3-Isopropyladipinsäure

652 g 4-Isopropylcyclohexanol wurden entsprechend Ziffer 1 mit Salpetersäure oxydiert. Beim Neutralisieren schied sich die 3-Isopropyladipinsäure zunächst ölig ab, kristallisierte aber wenig später. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 552 g (64% der Theorie) bei 79–80° schmelzende Säure erhalten**.

* Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

** Die Säure wurde auch durch Oxidation mit Kaliumpermanganat erhalten; angegebener Smp. 81,7–82,3°³⁸.

4. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladipinsäure und 2-Methyl-4-äthyladipinsäure (Isomerengemisch)

525 g 3-Methyl-5-äthylcyclohexanol (*cis-trans*-Mischung) wurden entsprechend Ziffer 1 mit 1575 g 60proz. Salpetersäure oxidiert. Da beim Neutralisieren mit Natronlauge keine Schichttrennung eintrat, wurde dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand (657 g = 94,7% der Theorie) wurde im Hochvakuum destilliert, wobei bei 175 bis 180° (0,05 mm) 514 g (entsprechend 74,2% der Theorie) übergingen. Die zähflüssige Mischung der isomeren Methyl-äthyladipinsäuren war mit keinem Mittel zur Kristallisation zu bringen.

Titration: $C_9H_{16}O_4$, Mol.-Gew. 188,22

ber. n/10 NaOH 10,63 ml, gef. 10,92 ml.

5. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipamid

1537 g Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch) wurden in einem 10-Liter-Kolben mit 2900 ml Thionylchlorid übergossen, wobei Auflösung und Reaktion eintraten. Nach drei Stunden wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das rohe Säurechlorid unter kräftigem Rühren in 18,2 Liter konz. Ammoniak bei 0–5° eingetropft. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte waren 648 g 2,4,4-Trimethyladipamid auskristallisiert, das abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Reinausbeute betrug 560 g vom Smp. 182°.

Nach dem Abfiltrieren des 2,4,4-Isomeren wurde die Ammoniaklösung zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Isoamylalkohol extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Isoamylalkohols verbleibende kristalline Rückstand wurde mit Aceton gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 510 g 2,2,4-Trimethyladipamid vom Smp. 145,5° erhalten. Die Gesamtausbeute an beiden Isomeren betrug 70,5% der Theorie.

Analysen: $C_9H_{18}O_2N_2$, Mol.-Gew. 186,25

2,4,4-Isomeres Fp. 182°

ber. N 15,04%, gef. 14,92%

2,2,4-Isomeres Fp. 145,5°

ber. N 15,04%, gef. 15,01%.

6. Darstellung von 3-Isopropyladipamid

97 g 3-Isopropyladipinsäure wurden entsprechend Ziffer 5 mit 300 g Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses in konz. Ammoniak bei 0–5° eingetragen. Das ausgefallene Diamid wurde abgesaugt, neutral gewaschen und aus Wasser umkristallisiert, wobei 63,4 g (entsprechend 65% der Theorie) an reinem, bei 159–160° schmelzendem 3-Isopropyladipamid erhalten wurden.

Analyse: $C_9H_{18}O_2N_2$, Mol.-Gew. 186,25

ber. N 15,04%, gef. 14,98%.

7. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladipamid und 2-Methyl-4-äthyladipamid

In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 3-Liter-3-Hals-Kolben wurden 514 g Methyläthyladipinsäure (Isomerengemisch aus Ziffer 4) gegeben und 1640 g Thionylchlorid unter Rühren langsam zugegeben. Am Schluß wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad zum Rückfluß-Sieden erhitzt

³⁷ W. ZIEGENBEIN, A. SCHÄFFLER und R. KAUFHOLD, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 88 (1955) 1910.

³⁸ C. G. OVERBERGER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2542.

und dann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Es hinterblieben 565 rohes, öliges Säurechlorid, entsprechend einer Ausbeute von 92% der Theorie.

Da sich das Säurechlorid nicht unersetzt destillieren ließ, wurde es mit 5650 ml konz. Ammoniak bei 0° zum Diamid umgesetzt. Das Diamid bzw. die isomeren Diamide sind wasserlöslich und konnten erst durch Verdampfen des Ammoniaks im Rotationsverdampfer und Extraktion des Rückstandes mit Isobutanol als zähes braunes Öl gewonnen werden (447 g = 95,7% der Theorie).

Durch Anreiben mit Dioxan konnte die ölige Diamidmischung zur teilweisen Kristallisation gebracht werden. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Aceton vom anhaftenden Öl befreit. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Chloroform wurde ein isomeres Diamid vom Smp. 122–124° erhalten.

Aus den Acetonextrakten kristallisierte bei langsamem Verdunsten ein weiteres Isomeres vom Smp. 164–165° (aus Wasser).

Von der Gesamtmenge Diamid konnten etwa 40–50% zur Kristallisation gebracht werden, der Rest blieb ölig. Die Elementaranalyse des Öles zeigte jedoch, daß es sich dabei um eine fast reine Diamidmischung handelt.

Eine sterische Zuordnung der beiden kristallinen Diamide war nicht möglich (siehe allgemeiner Teil).

Analysen: $C_8H_{18}O_2N_2$, Mol.-Gew. 186,25, ber. N 15,04%
gef. Isomeres vom Smp. 124° N 15,12%
gef. Isomeres vom Smp. 165° N 14,94%

8. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladiponitril

a) aus den Diamiden

In einem 2-Liter-2-Hals-Kolben, der mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehen war, wurden 432 g 2,4,4-Trimethyladipamid (Smp. 182°) mit 696 ml Benzol übergossen und unter Rückflußkochen im Ölbad 427 ml Phosphoroxychlorid zuge tropft. Nach etwa 30 min war das Diamid in Lösung gegangen. Nach vierstündigem Kochen wurden Benzol und überschüssiges Phosphoroxychlorid abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen auf eine Mischung von 1 kg Eis und 1 Liter 50proz. Natronlauge gegossen. Das ausgeschiedene Nitril wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Hochvakuum über eine Raschig-Kolonne fraktioniert. Es wurden 265 g (entsprechend 76% der Theorie) bei 98° (0,07 mm) siedendes 2,4,4-Trimethyladiponitril ($n_D^{20} = 1,4456$) erhalten.

In der gleichen Weise wurden 394 g 2,2,4-Trimethyladipamid in 275 g (87% der Theorie) bei 95° (0,07 mm) siedendes 2,2,4-Trimethyladiponitril übergeführt ($n_D^{20} = 1,4411$).

Die Verseifung dieses Nitrils mit konz. Salzsäure unter Druck ergibt 2,2,4-Trimethyladipinsäure vom Smp. 101°.

Analysen: $C_9H_{14}N_2$, Mol.-Gew. 150,22, ber. N 18,65%
2,2,4-Isomeres, gef. N 18,44%
2,4,4-Isomeres, gef. N 18,53%.

b) aus Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch)

In einen 1-Liter-Intensivrührkolben wurden 500 g Trimethyladipinsäure (Gemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Isomeren) und 5 g Tetrapolyphosphorsäure gegeben. Der Kolben war mit Eintauchthermometer, Gaseinleitungsührer und einem auf eine 20 cm lange, sehr gut isolierte Raschig-Kolonne aufgesetzten Dean-Stark-Aufsatz versehen. Als Heizmedium für den Kolben diente ein hochtemperaturbeständiges Ölbad.

Beim Erreichen einer Innentemperatur von 100° wurde mit dem Rühren begonnen und ein konstanter Ammoniakstrom von 80 Liter/Std. durchgeleitet. Im Laufe einer halben Stunde wurde die Innentemperatur auf 270° gesteigert und beibehalten, bis die abgeschiedene Wassermenge nicht mehr stieg (7–8 Std.).

Zusammen mit dem Wasser (ammoniakhaltig, $d = 0,951$) hatten sich 21 g eines leichten, obenaufschwimmenden Öles abgeschieden, das nach der destillativen Trennung (Sdp. 48°, 14 mm) von etwas Dinitril als 2,2,4-Trimethylcyclopentanone identifiziert wurde*.

Das Trimethyladiponitril wurde direkt aus dem Reaktionskolben ohne Verwendung einer Kolonne im Hochvakuum abdestilliert, wobei 312 g (78% der Theorie) zwischen 80 und 90° (0,01 mm) übergingen. Das sich schnell trübende Destillat wurde drei Tage bei –10° aufbewahrt und dann von dem abgeschiedenen Trimethyladipimid (3–10 g) durch Filtration getrennt.

Zwecks Entfernung weiterer Verunreinigungen wurde das Rohnitril eine Stunde unter kräftigem Rühren mit einer 13–14-prozentigen wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit bei 40° behandelt. Schließlich wurde das von der Hypochloritlösung abgetrennte, mit Wasser nachgewaschene und getrocknete Nitril noch zur Entfernung saurer Bestandteile eine Stunde lang unter Rühren mit 10% Calciumhydroxyd bei 12 mm Vakuum am Rückflußkühler gekocht.

Das abgesaugte Trimethyladipinsäurenitril wurde über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert, wobei 280 g (70% der Theorie) reines Dinitril vom Sdp. 75–80° (0,01 mm) übergingen, das im IR-Spektrum keine fremden Banden mehr aufwies.

9. Darstellung von 3-Äthyladiponitril

Entsprechend 8b wurden 200 g 3-Äthyladipinsäure in Gegenwart von 2 g Tetrapolyphosphorsäure in einem Ammoniakgasstrom von 50 Liter/Std. in das Dinitril übergeführt. Aus 102 g Rohnitril (66% der Theorie) wurden 64 g reines, bei 112–115° (0,07 mm) siedendes Produkt erhalten ($n_D^{20} = 1,4540$).

Analyse: $C_8H_{12}N_2$, Mol.-Gew. 136,19
ber. N 20,57%,
gef. N 20,21%.

10. Darstellung von 3-Isopropyladiponitril

Nach der Vorschrift Ziffer 8a wurden 186 g 3-Isopropyladipamid in 300 ml Benzol mit 300 g Phosphoroxychlorid umgesetzt. Es wurden 119 g (80% der Theorie) rohes Dinitril und nach der Redestillation 105 g reines Produkt vom Sdp. 97° (0,02 mm) erhalten ($n_D^{20} = 1,4558$).

Analyse: $C_9H_{14}N_2$, Mol.-Gew. 150,22
ber. N 18,65%,
gef. N 18,48%.

11. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladiponitril und 2-Methyl-4-äthyladiponitril

a) In einem 500-ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehen war, wurden 50,4 g Methyläthyladipamid (Smp. 124° aus Ziffer 7) in 82 ml Benzol suspendiert und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurden 81,3 g Phosphoroxychlorid im Laufe einer Stunde zugetropft und noch so lange unter Rückflußkochen erhitzt, bis alles Diamid in Lösung gegangen war.

Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt auf 300 g Eis gegossen und mit 20proz. eiskalter Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Methyläthyladiponitril wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und getrock-

* Smp. des Oxims 78°. Identisch mit dem von O. WALLACH³⁹ auf anderem Wege hergestellten Produkt.

³⁹ O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* 437 (1924) 193.

⁴⁰ W. N. DAWYDOFF, *Faserforsch. Textiltech.* 8 (1957) 270.

net. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 40 g (98,5% der Theorie) Rohnitril, das nach der Fraktionierung im Hochvakuum 34 g (84% der Theorie) reines Dinitril vom Sdp. $_{0,1}$ 102–103° ($n_D^{20} = 1,4450$) ergab.

b) In der gleichen Weise wurde aus dem bei 165° schmelzenden Diamid ein isomeres Dinitril vom Sdp. $_{0,02}$ 86–88° ($n_D^{20} = 1,4443$) in 79% der Theorie Reinausbeute erhalten.

Analysen: $C_9H_{14}N_2$, Mol.-Gew. 150,22

ber. N 18,65%

Methyläthyladiponitril aus bei 124° schmelzendem Diamid,

gef. N 18,72%

Methyläthyladiponitril aus bei 165° schmelzendem Diamid,

gef. N 18,80%.

12. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin

In einem 2-Liter-Autoklaven wurden 400 g 2,2,4-Trimethyladiponitril in 600 ml Methanol gelöst und 60 g Raney-Kobalt zugegeben. Nach dem Spülen des verschlossenen Autoklaven mit Stickstoff wurden 300 ml flüssiges Ammoniak und anschließend 120 atü Wasserstoff eingedrückt.

Nun wurde aufgeheizt, wobei zwischen 60 und 80° die erste Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde. Durch periodisches Aufpressen von Wasserstoff wurde ein Druck von 120–150 atü aufrechterhalten und die Innentemperatur auf 120–130° gehalten.

Nach 3 Std. war die Hydrierung beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, das Methanol abgedampft und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Ein bei 66–70° (16 mm) siedender Vorlauf enthielt im wesentlichen Trimethylhexamethylenimin. Die Hauptfraktion siedete bei 115–117° (16 mm) und lieferte 355 g (84% der Theorie) 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin. Durch nochmalige Feinfraktionierung über eine 150 cm lange Vigreux-Kolonne und in Gegenwart von 1% metallischem Natrium wurde ein Diamin mit 99,5% Reinheit ($n_D^{20} = 1,4649$) erhalten.

Analyse: $C_9H_{22}N_2$, Mol.-Gew. 158,28

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,57 ml.

In genau gleicher Weise wurden 400 g 2,4,4-Trimethyladiponitril hydriert. Es wurden 347 g (82% der Theorie) Diamin erhalten, die nach der Redestillation über Natrium (Sdp. 119°, 16 mm) eine Reinheit von 99,7% zeigten ($n_D^{20} = 1,4662$).

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,60 ml.

13. Darstellung von 3-Äthylhexamethyldiamin

Entsprechend den Angaben für Trimethylhexamethyldiamin (Nr. 12) wurden 64,2 g 3-Äthyladiponitril in 100 ml Methanol und 100 ml flüssigem Ammoniak mit 13 g Raney-Kobalt hydriert (130°, 150 atü H_2).

Das nach der ersten Destillation erhaltene Diamin (51,5 g = 67,2%) wurde über Natrium redestilliert, wobei zwischen 106 und 108° (11 mm) 41,4 g reines 3-Äthylhexamethyldiamin ($n_D^{20} = 1,4650$) übergangen.

Analyse: $C_8H_{20}N_2$, Mol.-Gew. 144,26

titr. n/10 HCl für 0,1 g ber. 13,86 ml, gef. 13,75 ml.

14. Darstellung von 3-Isopropylhexamethyldiamin

In gleicher Weise wie bei Ziffer 12 und 13 wurden 49 g 3-Isopropyladiponitril in 100 ml Methanol und 100 ml flüssigem Ammoniak mit 7 g Raney-Kobalt als Katalysator hydriert.

Das nach der ersten Destillation erhaltene Diamin (42,4 g = 82% der Theorie) wurde über Natrium redestilliert, wobei bei

118° (11 mm) 35 g reines 3-Isopropylhexamethyldiamin ($n_D^{20} = 1,4662$) übergangen.

Analyse: $C_8H_{22}N_2$, Mol.-Gew. 158,28

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,50 ml.

15. Darstellung von 2-Äthyl-4-methylhexamethyldiamin und 2-Methyl-4-äthylhexamethyldiamin

a) Nach der Methode Ziffer 12 wurden 38 g Dinitril (siehe Ziffer 11 a) mit 6 g Raney-Kobalt in 75 ml Methanol und 75 ml flüssigem Ammoniak bei 130° und 150 atü Wasserstoffdruck hydriert.

Die Fraktionierung des Hydrierungsproduktes ergab 22,2 g (56% der Theorie) bei 112–113° (12 mm) siedendes Methyläthylhexamethyldiamin ($n_D^{20} = 1,4637$).

b) In gleicher Weise wurde aus dem isomeren Dinitril (siehe Ziffer 11 b) ein Diamin vom Sdp. $_{11}$ 111° ($n_D^{20} = 1,4637$) in 72prozentiger Ausbeute gewonnen.

Analysen: $C_9H_{22}N_2$, Mol.-Gew. 158,28, ber. N 17,70

Isomeres a) gef. N 17,47%

Isomeres b) gef. N 17,36%.

16. Grenzflächenkondensation

In einen Mixer (Waring Blendor) wurde die Lösung von 0,79 g (0,005 Mol) 3-Isopropylhexamethyldiamin in 100 ml Wasser gegeben und 11,5 ml 1-n KOH zugefügt. Unter Rühren mit voller Tourenzahl (3000 U./min) wurde die Lösung von 1,0 g (0,005 Mol) Terephthaloylchlorid in 100 ml scharf entwässertem Tetrachlorkohlenstoff in einem Guß zugegeben und noch 3 min gerührt.

Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert oder besser abzentrifugiert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° wurden 1,22 g (85% der Theorie) bei 217° schmelzendes Polyamid 3-IP-6/T erhalten.

17. Blockkondensation

In einem dem Autoklaven vorgeschalteten Druck-Lösegefäß von 8 Liter Inhalt wurden 1328 g (8 Mol) Terephthalsäure in 2,5 Liter Wasser zu einem Teig verrührt. Dann wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt und 1277 g (1 Mol-% Überschuß) TMD zugegeben. Unter Rühren wurde auf 170–175° erwärmt, wobei die Terephthalsäure vollständig in Lösung ging und eine etwa 50proz. Salzlösung entstand. Durch Abdestillieren von 1,6 Liter Wasser und gleichzeitige Steigerung der Innentemperatur auf 200–210° wurde die Konzentration der Salzlösung auf 75% erhöht und in den auf 180° vorgeheizten Autoklaven gedrückt.

Bei geschlossenen Ventilen wurde dann 2 Std. bei 225° unter ständigem Rühren vorkondensiert, wobei sich ein Druck von 25–27 atü einstellte. Anschließend wurde das Wasser über ein Druckreduzierventil abgeblasen und die Innentemperatur auf 250–260° gesteigert. Unter ständigem Rühren bei kleiner Tourenzahl (10–15 U./min) wurde bei Atmosphärendruck noch 3 Std. nachkondensiert, worauf die Schmelze durch eine Düse in Form eines 3–4 mm dicken Rundstranges abgepreßt wurde. Infolge der außerordentlich hohen Schmelzviskosität dieses Polyamides waren hierzu Stickstoffdrucke von 35–45 atü notwendig.

Nach Durchlaufen einer Wasserkühlstrecke von einigen Metern Länge wurde der Rundstrang einer Granuliermaschine zugeführt, wobei unter gewissen Voraussetzungen (hoher Polymerisationsgrad, niedrige Granuliertemperatur) blau gefärbte Schnitzel erhalten wurden, die ihre Farbe innerhalb von 1–2 Tagen wieder verloren. Infolge der hohen Schmelzviskosität verbleiben 30–40% des Polyamides im Autoklaven. Unter Mitberücksichtigung dieses Rückstandes ist die Ausbeute an Polymerem praktisch quantitativ.

Umvinylierungen und verwandte Reaktionen

Von H. LÜSSI

Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems GR

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Vinyl interchange and related reactions are reviewed. For these reactions a reversible mercuriation mechanism is supported by the isolation of corresponding organo mercuric intermediates. The feasibility and the yield of a given reaction are determined by the reactivities of the starting material and the product and by the interchange equilibrium. Benzotriazole shows an exceptional behaviour. Very high yields of its vinyl and allyl derivatives may be obtained and the formation of N-isopropenylbenzotriazole is the only known isopropenyl interchange reaction.

1. Einleitung

Da der Vinylalkohol nur in seiner tautomeren Form, dem Acetaldehyd, vorkommt, lassen sich Vinylester nicht durch direkte Veresterung herstellen. Aber auch

In Tabelle 1 sind die bisher bekannten Umvinylierungen zusammengestellt.

Neben der Umvinylierung wurden noch andere Reaktionen gefunden, bei denen aktive H-Atome und ungesättigte Reste unter der Einwirkung von Quecksilberkatalysatoren gegeneinander ausgetauscht werden, und die gemeinsamen Merkmale dieser Umsetzungen lassen vermuten, daß sie nach ähnlichen Mechanismen ablaufen.

2. Umvinylierungen

2.1. Mechanismus

Bei den ersten bekanntgewordenen Umvinylierungen mußte das katalytisch wirksame Quecksilberacetat mit Schwefelsäure als Kokatalysator aktiviert werden. We-

Tabelle 1. Die bekannten Umvinylierungsreaktionen

Vinylierungsmittel	Ausgangsprodukte	Katalysator	Temperatur	Literatur
Vinylacetat	Carbonsäuren	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 80°	2,3
Vinylacetat	{ Alkohole Phenole	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	— 20 bis — 70°	4
Vinylacetat	{ Saccharin Benzotriazol Benzimidazol	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 100°	5,6
Vinylacetat	Diäthylamin	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 30°	7
Vinyl-phenyl-äther	{ Äthanol Phenole	Hg(OAc) ₂	+ 80 bis + 100°	8
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	— 20 bis — 70°	9
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	Hg(OAc) ₂	+ 20 bis + 100°	10,11
Vinyl-butyl-äther	Benzimidazol	Hg(OAc) ₂	+ 100°	5,6
Vinyl-alkyl-äther	Zyklische Amide	Hg(OAc) ₂	+ 140 bis + 160°	12

die Umesterung einer Carbonsäure mit einem Vinylester gelingt nach der üblichen Methode nicht, denn dabei werden augenblicklich Äthylidendiester gebildet. Vor fünfundsiebenzig Jahren haben jedoch HERRMANN und HAEHNEL¹ gezeigt, daß sich solche Umvinylierungen realisieren lassen, wenn Quecksilberacetat als Katalysator zugesetzt wird.

Später wurde erkannt, daß in ähnlicher Weise Vinyläther und einige N-Vinylverbindungen aus Vinylacetat hergestellt werden können und daß in einigen Fällen auch Vinyläther als Vinylierungsmittel verwendbar sind.

¹ W. O. HERRMANN und W. HAEHNEL, U.S. Pat. 2245131 (1941).

² R. L. ADELMAN, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 1057.

³ D. SWERN und E. F. JORDAN, *Org. Synthesis* 30 (1950) 106.

⁴ R. L. ADELMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2678; *idem* (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), U.S. Pat. 2579411 (1951).

⁵ H. HOPFF, U. WYSS und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 135.

⁶ U. WYSS, Dissertation ETH Zürich, Prom. Nr. 3083 (1960).

⁷ V. P. LOPATINSKII, E. E. SIROTKINA, Y. P. SHEKIREV, N. G. MEN'SHIKOVA und L. F. KOVALEVA, *Tr. Komskogo Gos. Univ. Ser. Khim.* 170 (1964) 35; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 1763.

⁸ H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1681.

⁹ R. L. ADELMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1669; *idem* (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), U.S. Pat. 2579412 (1951).

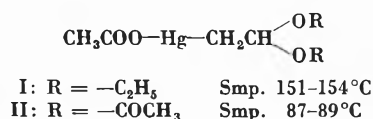
¹⁰ G. A. WEEKS und W. J. GRANT, *Brit. Pat.* 709106 (1954).

¹¹ W. H. WATANABE und L. E. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2828.

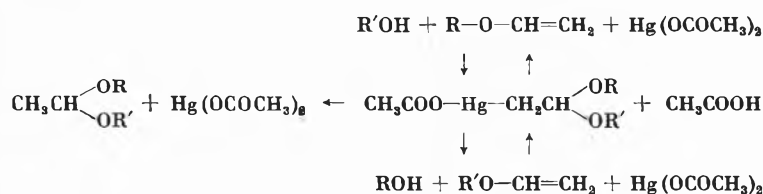
¹² W. E. WALLIS, W. F. TOUSIGNANT und T. HOUTMAN jr. (Dow Chemical Co.), U.S. Pat. 2891058 (1959).

gen der Analogie dieses Katalysatorsystems zu dem bei direkten Vinylierungen mit Acetylen verwendeten wurde damals angenommen, daß beide Reaktionen nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen. Als Zwischenverbindung wurde ein Quecksilbersulfat-Acetylen-Komplex vermutet^{2,9}.

Umvinylierungen mit Vinyläthern bedürfen im Gegensatz zu solchen mit Vinylacetat keines Säurezusatzes. Nach WATANABE und CONLON¹¹ verlaufen diese Reaktionen über eine reversible Mercurierung der Vinylätherdoppelbindung. Sie konnten diese Vorstellung durch Isolierung einer entsprechenden Zwischenverbindung I stützen.



Vor kurzem wies der Verfasser¹³ in Umvinylierungsansätzen mit Vinylacetat eine analoge Verbindung II nach, deren Struktur durch das Kernresonanzspektrum bestätigt wurde. Daraus muß geschlossen werden, daß alle Umvinylierungen nach dem gleichen, von WATANABE und CONLON (*l.c.*) vorgeschlagenen Mechanismus ablaufen*:



R und R' stehen anstelle von Acyl-, Aryl- oder Alkylgruppen

Dabei sind sämtliche Teilreaktionen, sowohl mit Vinylestern als auch mit Vinyläthern, säurekatalysiert¹³. Da auch viele Mercurierungen einer Säurekatalyse unterworfen sind (vgl. z. B.^{14,15}), kann dies als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellung betrachtet werden.

Gleichzeitig besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Notwendigkeit der Mitverwendung starker saurer Kokatalysatoren bei der Umvinylierung und der Elektronendichte auf dem endständigen C-Atom der Vinylverbindung. Letztere läßt sich durch den aus Kopolymerisationsversuchen bekannten e -Wert nach ALFREY und PRICE¹⁶ charakterisieren. So können Vinylisobutyl-äther ($e = -1,6$ ¹⁷) und Vinyl-phenyl-äther ($e = -1,1$ ¹⁸) mit Quecksilberacetat allein umvinyliert werden, während Vinylacetat ($e = -0,22$ ¹⁷) des Zu-

satzes von Schwefelsäure bedarf. Dementsprechend muß auch die über einen ähnlichen Mechanismus verlaufende Bildung Allyläthern aus Allylalkohol¹⁹ ($e = +0,26$ ¹⁷) durch Schwefelsäure oder Borfluorid kokatalysiert werden. Dieser Zusammenhang läßt auf einen elektrophilen Angriff an der Doppelbindung bei diesen Reaktionen schließen, in Übereinstimmung mit den für Mercurierungen vorgeschlagenen Mechanismen.

Im weiteren wird dieses Reaktionsschema durch die Beobachtungen¹³ gestützt, daß Vinylester und Vinyläther im Gegensatz zu analogen gesättigten Verbindungen Quecksilberacetat lösen, daß dieser Lösungsvorgang säurekatalysiert ist, daß Quecksilbersulfat praktisch keine katalytische Wirksamkeit bei Umvinylierungen zeigt und daß *p*-Toluolsulfosäure als Kokatalysator ebenso geeignet ist wie Schwefelsäure.

Da die bei Umvinylierungen nebenherlaufende Acetalbildung durch Umvinylierungskatalysatoren stärker beschleunigt wird als durch Schwefelsäure⁴ oder Borfluorid²⁰ allein, dürften beide Reaktionen über den gleichen Mechanismus ablaufen.

2.2. Umvinylierungsgleichgewichte

Die Gleichgewichtskonstante der Umvinylierung kommt in die Größenordnung von 1 zu liegen, wenn sich die Ausgangs- und Endprodukte genügend ähnlich sind. Diese Situation tritt bei der Umsetzung von Vinylacetat mit Carbonsäuren, von Vinyl-phenyl-äther mit Phenolen und von Vinyl-alkyl-äthern mit Alkoholen auf. Die erreichbaren Umsätze werden dann durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt, und gute Ausbeuten werden nur erhalten, wenn das Vinylierungsmittel in großem Überschuß eingesetzt oder das Endprodukt laufend aus dem Ansatz abdestilliert wird. Letzteres ist aber nur in vereinzelten Fällen durchführbar¹¹.

Wenn das Ausgangsprodukt im Reaktionsmedium schwer löslich ist, wird dadurch das Gleichgewicht ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grund bleibt die Umsetzung von *p*-Chlorbenzoesäure bei Raumtemperatur selbst mit dem zehnfachen Überschuß an Vinylacetat bei einem Umsatz von etwa 50% stehen²¹, während mit besser löslichen Carbonsäuren die Umvinylierungen noch bei 0°C hohe Umsätze erreichen. Mit der sehr schwerlöslichen Terephthalsäure konnte keine merkliche Umsetzung festgestellt werden²¹.

Wenn das Ausgangsprodukt im Reaktionsmedium schwer löslich ist, wird dadurch das Gleichgewicht ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grund bleibt die Umsetzung von *p*-Chlorbenzoesäure bei Raumtemperatur selbst mit dem zehnfachen Überschuß an Vinylacetat bei einem Umsatz von etwa 50% stehen²¹, während mit besser löslichen Carbonsäuren die Umvinylierungen noch bei 0°C hohe Umsätze erreichen. Mit der sehr schwerlöslichen Terephthalsäure konnte keine merkliche Umsetzung festgestellt werden²¹.

Bei der Übertragung der Vinylgruppe zwischen verschiedenen Substanzklassen liegt das Gleichgewicht stark auf der einen Seite, so daß Umvinylierungen nur noch in einer Richtung ablaufen können und eine thermo-

* Vgl. auch die nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienene Publikation von SLINCKX und SMETS (*Tetrahedron* 22 [1966] 3163).

¹³ H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1684.

¹⁴ K. L. MALLIK und M. N. DAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4269.

¹⁵ A. K. CHANDHURI und M. N. DAS, *Tetrahedron* 21 (1965) 457.

¹⁶ T. ALFREY und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* 2 (1947) 101.

¹⁷ L. J. YOUNG, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 411.

¹⁸ F. IDA, K. UEMURA und S. ABE, *Kagaku To Kogyo* 38 (1964) 215.

¹⁹ W. H. WATANABE, L. E. CONLON und J. C. H. HWA, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1666.

²⁰ W. J. CROXALL, F. J. GLAVIS und H. T. NEHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2805.

²¹ H. LÜSSI, unveröffentlichte Resultate.

dynamisch bedingte Rangordnung der Vinylierbarkeit auftritt. Aus den experimentellen Resultaten geht hervor, daß in der Reihe der O-Vinylderivate die Übertragung nur in der folgenden Richtung stattfinden kann⁸:



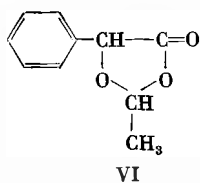
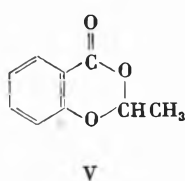
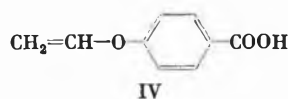
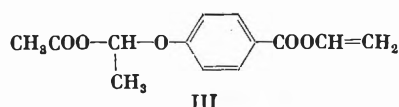
Die zu erwartende Nichtumkehrbarkeit der Reaktion wurde in mehreren Fällen experimentell bestätigt^{4, 6, 8, 21}.

Eine genaue Einordnung der N-Vinylverbindungen in diese Rangordnung gelang bisher nicht, da in vielen Fällen die Reaktion in keiner Richtung durchführbar war^{6, 21}.

2.3. Nebenreaktionen

Die schon erwähnte Acetalbildung ist die wichtigste der bei Umvinylierungen auftretenden Nebenreaktionen. Da sie durch die gleichen Katalysatoren ausgelöst wird wie die erwünschte Hauptreaktion, läßt sie sich nie ganz ausschalten. Sie kann jedoch in vielen Fällen durch Einhalten einer möglichst tiefen Temperatur und einer optimalen Reaktionsdauer weitgehend zurückgedrängt werden.

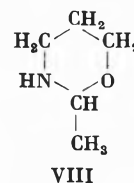
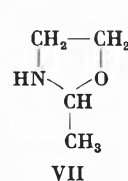
Bei Vorliegen verschiedenartiger vinylierbarer Gruppen im Molekül, z. B. bei Hydroxycarbonsäuren, tritt unter den für die Vinylierung der reaktionsträgeren Funktion günstigen Bedingungen an der anderen Acetalbildung ein. Bei der Umvinylierung von Vinylacetat mit *p*-Oxybenzoesäure entsteht dadurch das Produkt III²². Analog verhält sich die 12-Hydroxystearinsäure²³.



Hingegen läßt sich bei der Umvinylierung von *p*-Oxybenzoesäure mit Vinyl-phenyl-äther unter Bedingungen, bei denen die reaktivere phenolische Hydroxylgruppe vinyliert wird, die *p*-Vinyloxybenzoesäure IV isolieren²⁶.

Falls die Bildung zyklischer Acetale möglich ist, wird diese bevorzugt. So entsteht aus Salicylsäure 2-Methyl-4-keto-1,3-benzodioxan V und aus Mandelsäure ein

entsprechendes Dioxolanderivat VI²⁴. Ähnliche Nebenreaktionen dürften dafür verantwortlich sein, daß sich die Vinylester der Amino- und Acylaminobenzoesäuren nicht darstellen ließen²². In analoger Weise werden aus Äthanolamin und 3-Aminopropanol statt der Vinyläther 2-Methyloxazolidon VII bzw. 2-Methyltetrahydro-1,3-oxazine VIII gebildet²⁵.



Bei den O-Vinylverbindungen steigt die Reaktivität zufälligerweise mit der thermodynamischen Rangordnung an. Demzufolge reagiert bei der Übertragung der Vinylgruppe auf eine andere Substanzklasse die Ausgangsvinylverbindung langsamer mit dem Katalysatorsystem als das Endprodukt, das dadurch zu starker Acetalbildung angeregt wird. Trotz der sehr günstigen Gleichgewichtslage sind die Ausbeuten bei solchen Umsetzungen niedrig, außer das Endprodukt könne dem Ansatz laufend entzogen werden^{4, 8}. Diese ungünstige Situation tritt aber nur in der Reihe der O-Vinylderivate auf, denn mehrere N-Vinylverbindungen konnten in hoher Ausbeute aus Vinylacetat und ihrem Grundkörper dargestellt werden^{5, 6}.

Da Vinylverbindungen, wie Vinyl-alkyl-äther und Vinylcarbazol, sehr leicht kationisch polymerisieren, ist auch dieser Vorgang als Nebenreaktion zu erwarten. Er dürfte hauptsächlich dann auftreten, wenn eine starke Säure als Kokatalysator zugesetzt wurde. Tatsächlich wurde gefunden, daß die Umvinylierung von Carbazol mit Vinylacetat zwar stattfindet, das entstehende Produkt aber augenblicklich oligomerisiert, so daß kein monomeres N-Vinylcarbazol erhalten wird^{5, 6}.

2.4. Präparative Anwendungen der Umvinylierung

2.4.1. Darstellung von Vinylestern

Die Umvinylierung hat ihre größte praktische Bedeutung für die präparative Darstellung verschiedenster Vinylester aus den entsprechenden Carbonsäuren und Vinylacetat erlangt. Als Ausgangsprodukte können sowohl aliphatische³ als auch aromatische²² und heterozyklische²⁷ Carbonsäuren eingesetzt werden. Substituenten, die keine aktiven H-Atome besitzen, wie Alkyl- oder Arylreste, Halogenatome, Alkoxy- und Acyloxygruppen, stören nicht. Das gleiche gilt für Nitrogruppen und schwach basische, tertiäre Aminogruppen, wie die

²⁴ D. T. MOWRY, W. H. YANKO und E. L. RINGWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2358.

²⁵ W. H. WATANABE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2833.

²⁶ H. LÜSSI, *Chimia* 20 (1966) 437.

²⁷ H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 25 (1958) 103.

²² H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 227.

²³ T. SHONO und C. S. MARVEL, *J. Polymer Sci. A 1* (1963) 2067.

glatt verlaufenden Reaktionen mit den *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren und der *p*-Dimethylaminobenzoessäure zeigen²².

Aus den früher erwähnten Ursachen geben aber alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen sowie primäre und sekundäre Amino- und Amidgruppen zu Nebenreaktionen Anlaß. Dennoch konnte der Vinylester der 12-Hydroxystearinsäure durch Umvinylieung erhalten werden²³, indem nachträglich die Hydroxylgruppe durch selektive Spaltung an aktivem Aluminiumoxyd wieder freigesetzt wurde. Dieser Kunstgriff eröffnet einen Weg zur Darstellung weiterer, bisher nicht zugänglicher Vinylester.

Sehr schwerlösliche Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, lassen sich, wie erwähnt, nicht umsetzen, während die Vinylester der noch mäßig löslichen Adipin- und Sebazinsäure durch Umvinylieung zugänglich sind³².

Die Reaktion wird durch das System Quecksilberacetat-Schwefelsäure katalysiert und liefert Ausbeuten zwischen 50 und 80%. Vinylester hoher Reinheit werden durch Umkristallisation erhalten. Bei der Herstellung nicht kristallisierbarer Vinylester muß durch Tiefhaltung der Reaktionstemperatur die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden, da eine spätere Reinigung oft wenig erfolgreich ist.

2.4.2. Darstellung von Vinyl-aryl-äthern

Bei der Reaktion von Phenolen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure fallen die entsprechenden Vinyl-aryl-äther nur in geringer Menge an⁴. Hingegen lassen sich diese Substanzen durch Umvinylieung mit Vinyl-phenyl-äther in Gegenwart von Quecksilberacetat ohne Säurezusatz in guter Ausbeute darstellen⁸. Das praktische Interesse an dieser Reaktion wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß der Vinyl-phenyl-äther nicht im Handel erhältlich ist und selbst durch Vinylierung mit Acetylen hergestellt werden muß. Die direkte Vinylierung der Phenole stellt daher immer noch den einfachsten Weg zur Herstellung von Vinyl-aryl-äthern dar. Hingegen bietet die Umvinylieung eine interessante Alternative für die Darstellung von Verbindungen, die aus irgendeinem Grund nicht durch direkte Addition des Phenols an Acetylen zugänglich sind.

In Tabelle 2 sind die bisher bekannten Umvinylieungen von Phenolen mit Vinyl-phenyl-äther zusammengestellt.

Tabelle. 2
Umvinylieungen von Phenolen mit Vinyl-phenyl-äther^{8,26}

Produkt	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	Ausbeute %
β -Naphthyl-vinyl-äther	110–120/1	34–35	75
<i>p</i> -Diphenyl-vinyl-äther	120/0,5	53–54	64
<i>p</i> -Divinyloxybenzol	50–56/0,5	—	41
<i>p</i> -Vinyloxybenzoessäure	—	158–160	20

2.4.3. Darstellung von Vinyl-alkyl-äthern

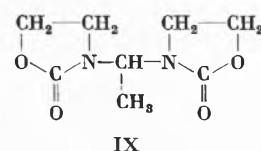
Wie bei den Umsetzungen von Phenolen werden auch bei denjenigen von Alkoholen mit Vinylacetat nur geringe Ausbeuten an Vinyl-äthern erhalten⁴. Befriedigender verläuft die Umvinylieung von Alkoholen mit Vinyl-alkyl-äthern in Gegenwart von Quecksilberacetat^{10,11}. Nach Einstellung des Gleichgewichts können die gewünschten Produkte in 20- bis 40prozentiger Ausbeute isoliert werden. Bei laufender Abdestillation des gebildeten Vinyläthers, die bei Verwendung eines höher-siedenden Vinylierungsmittels gelingt, werden die Ausbeuten besser.

Die Reaktion ist auf aliphatische, alizyklische, aromatische und heterozyklische Alkohole anwendbar. Substituenten, wie Chlor, Carbonyl-, Nitril- und Nitrogruppen, stören nicht. Auch ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol und solche mit stark basischen tertiären Aminogruppen, wie *N,N*-Dimethylaminoäthanol, lassen sich erfolgreich umsetzen, während primäre und sekundäre Aminogruppen, wie früher erwähnt, die Bildung von Vinyläthern verhindern.

Aus zweiwertigen Alkoholen entstehen zwar die zugehörigen Mono- und Divinyläther, daneben werden aber größere Mengen an zyklischen Acetalen und anderen Nebenprodukten gebildet. Dadurch lassen sich Divinyläther meistens nur noch in 10- bis 20prozentiger Ausbeute erhalten, und ihre Abtrennung ist erschwert²⁸.

2.4.4. Darstellung von N-Vinylverbindungen

Die Angabe, wonach sich Diäthylvinylamin aus Diäthylamin und Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure darstellen läßt⁷, ist in Anbetracht der extremen Säureempfindlichkeit des Produkts und der Tatsache, daß sich selbst die stabileren Diarylvinylamine auf diesem Weg nicht gewinnen lassen, mit Skepsis zu betrachten. Unter ähnlichen Bedingungen liefern auch Amide statt ihrer *N*-Vinylabkömmlinge Äthylidenderivate²⁹. So entsteht z. B. aus Oxazolidinon-2 und Vinylacetat *N,N'*-Äthyliden-bis-oxazolidinon-2 IX.



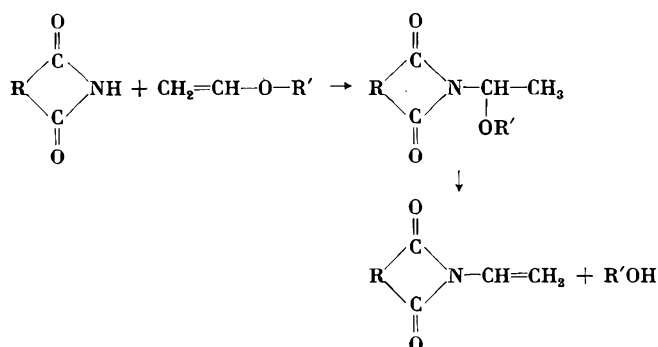
Hingegen wurde das *N*-Vinylloxazolidinon durch Umvinylieung mit Vinylbutyläther erhalten, und nach der gleichen Methode ließen sich auch Lactame vinylieren¹². Allerdings waren die dazu notwendigen Bedingungen hart und die Ausbeuten entsprechend schlecht.

Umvinylieungen mit Imiden gelangen bisher nicht. Bei höherer Temperatur konnte aber eine Anlagerung

²⁸ D. M. JONES und N. F. WOOD, *J. Chem. Soc.* 1965, 1560.

²⁹ A. KUTNER, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3495.

dieser Substanzen an die Vinyläther³⁰- bzw. Vinylesterdoppelbindung³¹ erreicht werden, und die so erhaltenen α -Alkoxy- bzw. α -Acyloxy-N-äthylimide ließen sich unter Bildung der N-Vinylimide spalten.



In ähnlicher Weise können auch N-Vinylsulfonamide erhalten werden. Obwohl diese zweistufigen Reaktionen zum gleichen Resultat wie Umvinylierungen führen, sind sie doch in ihrem Mechanismus nicht mit diesen verwandt und werden auch nicht durch Quecksilbersalze katalysiert.

Einige heterozyklische Verbindungen können mit Vinylacetat in Gegenwart des Quecksilberacetat-Schwefelsäure-Katalysators mit guten, teilweise ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden N-Vinylderivaten umgesetzt werden⁵. Tabelle 3 gibt über diese präparativ interessanten Reaktionen Auskunft.

Tabelle 3. Durch Umvinylierung mit Vinylacetat zugängliche N-Vinylverbindungen

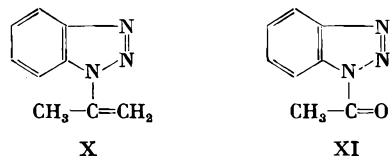
Produkt	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	Ausbeute %
N-Vinylsaccharin	—	131–132	47
N-Vinylbenzimidazol	144–146/11	—	58
N-Vinyl-2-methylbenzimidazol	137–139/2	39–40	63
N-Vinylbenztriazol	117–119/2	29–30	94

3. Umisopropenylierungen

Der Gedanke, bei der Umvinylierung das Vinylacetat durch Isopropenylacetat zu ersetzen und damit eine analoge Umisopropenylierung zu erreichen, ist nahelegend. Bei Versuchen, solche Umsetzungen mit Carbonsäuren durchzuführen, entstanden aber statt Isopropenylester nur Säureanhydride^{6, 32, 33}.

Die Reaktion mit Benzimidazol, welches mit Vinylacetat die N-Vinylverbindung liefert, führt nicht zur

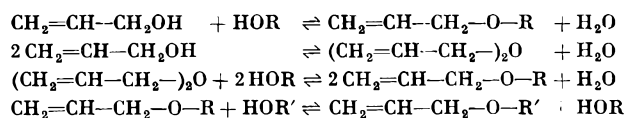
Bildung des Isopropenylderivats, sondern zu derjenigen von N-Acetylbenzimidazol. Hingegen konnte aus Benztriazol in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure das erwünschte N-Isopropenylbenztriazol X in 81prozentiger Ausbeute erhalten werden, während mit Schwefelsäure allein als Katalysator unter ähnlichen Bedingungen 95 Prozent N-Acetylbenztriazol XI anfällt³³.



Diese Bildung des Isopropenylbenztriazols dürfte die einzige bisher bekannte Umisopropenylierung sein. Dies und die schon bei der Umvinylierung erhaltene ausgezeichnete Ausbeute an N-Vinylderivat zeigt, daß das Benztriazol bei Reaktionen dieses Typus eine ausgezeichnete Stellung einnimmt. Eine theoretische Erklärung dafür ist bis heute allerdings noch nicht gefunden worden.

4. Umallylierungen

WATANABE, CONLON und HWA¹⁹ haben 1958 gezeigt, daß sich Allyläther aus Allylalkohol, Diallyläther oder einem Alkylallyläther und dem entsprechenden Alkohol nach folgenden Reaktionen herstellen lassen:



Durch azeotrope Entfernung des Reaktionswassers kann in den ersten drei Fällen das Gleichgewicht vollständig nach der rechten Seite verschoben werden. Bei der Umsetzung eines Allyläthers mit einem Alkohol gelingt dies nur, wenn das Endprodukt laufend aus dem Reaktionsansatz abdestilliert werden kann.

Diese Umallylierungen werden, wie die Umvinylierungen mit Vinylacetat, durch Quecksilberacetat und Schwefelsäure katalysiert. Verwendung von Borfluorid anstelle der Säure ergibt jedoch einen aktiveren Katalysator, wobei auch das Quecksilberacetat durch Quecksilberoxyd ersetzt werden kann.

In Analogie zur Umvinylierung wurde der folgende Mechanismus (s. Formel auf nächster Seite) für diese Reaktionen vorgeschlagen¹⁹, wobei R ein H-Atom, eine Alkyl- oder eine Allylgruppe darstellt. Die Addition (a) ist zwar stark bevorzugt, kann aber zu keiner Austauschreaktion führen. Es genügt jedoch, daß der Vorgang (b) daneben in geringem Umfang stattfindet, um über die anschließende Spaltung (c) die Umallylierung zu ermöglichen.

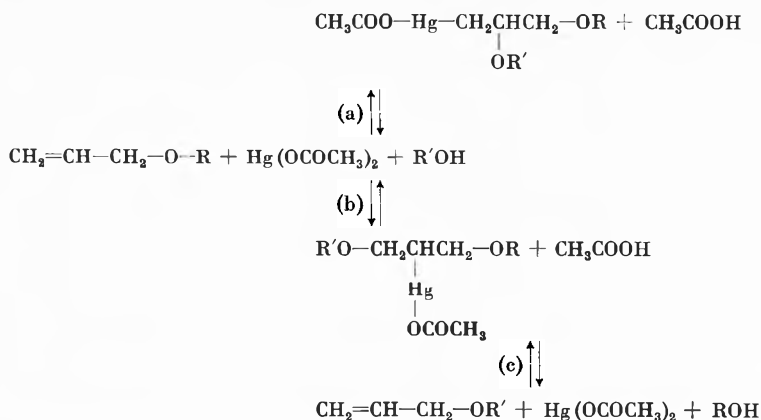
Mit Hilfe solcher Umsetzungen können Allyläther in Ausbeuten von 40 bis 90 Prozent dargestellt werden. In

³⁰ J. FURUKAWA, A. ONISHI und T. TSURUTA, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 672.

³¹ T. YOSHIDA und H. HIRAKAWA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 83; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 10272 b.

³² C. D. HURD, R. ROACH und C. W. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 104.

³³ H. HOPFF, U. WYSS und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1967.



gleicher Weise ließen sich auch einige Stickstoffheterozyklen mit Allylalkohol in ihre N-Allylderivate überführen³⁴. Während aber mit Saccharin und Carbazol nur bescheidene Umsätze erreicht wurden, konnte das N-Allylbenztriazol in reiner Form mit 70prozentiger Ausbeute erhalten werden. Damit hat sich auch bei der Umallylierung die schon erwähnte Sonderstellung des Benztriazols bestätigt.

³⁴ H. HOPFF und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1052.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Reaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus den Ausland angenommen

Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von Pt(IV) mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Certain electron-donor substances such as methanol, propylene oxide, ethyl acetate, are good solvents for PtCl_4 , and also strong reducing agents at somewhat elevated temperatures. This fact can be used for an easy preparation of very reactive hydrogenation catalysts. A suitable carrier material is impregnated with the salt solution, the excess solvent is evaporated, and the reduction is carried out heating the supported material 1 h to 150–200° *in vacuo*. Hydrogenation of 1-octene with such catalyst occurs with a rate of 250 moles $\text{H}_2/\text{gAt Pt}^0 \times \text{min}$.

In the case of propylene oxide a stable intermediate can be obtained which is soluble even in unpolar solvents, and has still a remarkable catalytic activity.

Eine Reihe von Lösungsmitteln mit typischen Elektron-Donator-Eigenschaften, wie Alkohole, Äther, Ester, reduzieren vierwertiges Platin (z. B. PtCl_4) zum Metall. Zum Teil geschieht dies bereits bei Raumtemperatur (z. B. Methanol), meistens ist leichtes Erhitzen notwendig. Das metallische Platin fällt dabei teils als Spiegel an den Glaswänden des Reaktionsgefäßes, teils als Metallschwamm an. Geeignete Substanzen, die eine hinreichend gute Löslichkeit für PtCl_4 aufweisen, sind z. B. Methanol, Isopropanol, Propylenoxyd, Äthylacetat. Ketone sind ebenfalls gute Lösungsmittel, reduzieren jedoch wesentlich langsamer. Aldehyde, die allgemein als gute Reduktionsmittel bekannt sind (besonders in der Hydratform),

eignen sich hingegen zu der hier beschriebenen Reaktion nicht; auch bei Gegenwart von Spuren von Wasser tritt nur ganz minimale Reduktion ein. Dies ist ein Hinweis auf den komplexen Charakter des Vorganges.

Bei geeigneter Versuchsführung läßt sich diese Reduktionsreaktion zur einfachen Herstellung sehr aktiver Hydrierungskatalysatoren verwenden. Zweckentsprechende Trägersubstanzen (Silicagel oder Al_2O_3) werden mit der PtCl_4 -Lösung getränkt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum, bei 25°C, abdestilliert. Das Platin hält dabei, vermutlich durch koordinative Bindung, die zur Reduktion notwendige Lösungsmittelmenge zurück. Die Reduktion erfolgt dann durch Erhitzen der trockenen Substanz. Optimale Aktivität läßt sich erreichen, wenn eine Stunde auf 150 bis 200°C (etwas abhängig vom Trägermaterial) erhitzt wird, und wenn die Platinkonzentration auf dem Träger 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozent beträgt.

Die Reaktivität solcher Hydrierungskatalysatoren geht aus Tabelle 1 (Versuche 1 bis 4) hervor. Die Hydriergeschwindigkeit des Substrates 1-Octen wurde in einer Semimicro-Apparatur gemessen, wie sie von MILLER *et al.*¹ beschrieben wurde. Die Bestimmung der Geschwindigkeiten erfolgte unter folgenden Standard-

¹ J. W. MILLER und D. D. DEFORD, *Anal. Chem.* 30 (1958) 295.

Bedingungen: 0,25 cm³ 1-Octen wurden in 5 cm³ Äthanol gelöst. Die Menge des Katalysators variierte zwischen $2 \cdot 10^{-7}$ und $6 \cdot 10^{-7}$ gAt Pt (auf Träger) pro Ansatz. Die Hydrierungen wurden bei 25°C und 1 atm H₂ durchgeführt.

Die Hydriergeschwindigkeit ist 0-ter Ordnung in bezug auf das Substrat, bis zu einem Umsatz von etwa 80%. Die danach auftretende Verminderung der Geschwindigkeit kann durch neue Zugabe von 1-Octen jedoch wieder rückgängig gemacht werden. Im beobachteten Bereich ist die Geschwindigkeit ferner proportional der Platin-Konzentration. Als vergleichbares Maß für die Geschwindigkeit kann somit die Wasserstoffaufnahme pro gAt Pt und pro Minute verwendet werden.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Hydrierung von 1-Octen (v_H) unter Verwendung von Lösungsmittel-reduziertem Platin

Nr.	Reduzierendes Lösungsmittel	Träger	Red. Temp. °C	v_H Mol H ₂ /gAt Pt × min
1	Methanol	Al ₂ O ₃	200	240
2	Äthylacetat	Al ₂ O ₃	150	180
3	Propylenoxyd	Al ₂ O ₃	200	250
4	Propylenoxyd	SiO ₂	150	190
5	Propylenoxyd	—	90	110
6	Propylenoxyd	—	25	60
7	Propylenoxyd	—	25	60
	Cyclohexan			
8	NaBH ₄ **	—	25	15

* Siehe Text.

** Hydrierkatalysator nach BROWN und BROWN².

Mit in die Tabelle 1 aufgenommen wurde, unter Nr. 8, die Hydriergeschwindigkeit, die BROWN und BROWN² für ihren bekannten NaBH₄-reduzierten Pt⁰-Hydrierkatalysator berichtet haben. Ein Vergleich zeigt, daß die hier beschriebenen Katalysatoren recht gute Aktivität aufweisen.

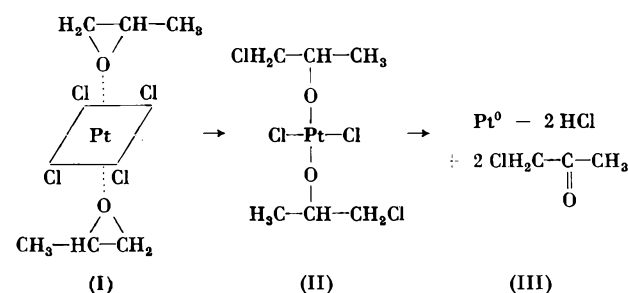
Ein besonderes Verhalten zeigt Propylenoxyd. Die rotbraune Lösung des Salzes in diesem Lösungsmittel verfärbt sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur, oder bei kurzem Erhitzen auf 90°C, nach Braunschwarz, ohne daß sich aber metallisches Platin abscheidet. Diese Lösung kann ebenfalls als Hydrierkatalysator eingesetzt werden, die Aktivität ist allerdings geringer als die des gleichen Präparates auf einem Träger (siehe Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Während der Hydrierung fällt dabei fein verteiltes Pt⁰ aus.

Die tief dunkel gefärbte Platinverbindung ist sehr stabil. Man kann das überschüssige Propylenoxyd im Vakuum bei 25°C abdestillieren und die zurückbleibende schwarze, hochviskose Flüssigkeit vollständig in anderen, unpolaren Lösungsmitteln, z.B. Cyclohexan oder Toluol, auflösen, ohne daß die katalytische Aktivität dadurch beeinflusst wird (vgl. Versuche Nr. 6 und 7).

² H. C. BROWN und C. A. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1494.

Diese Eigenschaft läßt die Zwischenverbindung als besonders geeignet für präparative Hydrierungen unter sehr milden Bedingungen erscheinen.

Eine genaue Untersuchung der Zwischenverbindung erweist sich als schwierig, da sie mit einer Anzahl hochsiedender Substanzen, vermutlich Oligomeren des Propylenoxyds, vermischt ist. In Analogie zur Reaktion von FeCl₃ mit Propylenoxyd^{3,4,5} kann man jedoch annehmen, daß die Reduktion von PtCl₄ mit diesem Lösungsmittel, ausgehend von dem oktaedrischen Komplex I, der die Löslichkeit bewirkt, über Chlorhydrinverbindungen geht und daß die stabile, dunkel gefärbte Lösung solche Verbindungen enthält, z. B. II. Das Erhitzen auf 150 bis 200°C (bei der thermischen Behandlung der Katalysatoren auf Träger) führt dann zu einer Zersetzung dieser Verbindung, unter Abspaltung eines Wasserstoffs aus der Chlorhydringruppe, Bildung einer Carbonylgruppe und von HCl (III). Die folgenden Beobachtungen stützen diese Annahme:



Der oben erwähnte dunkle, hochviskose Rückstand enthält praktisch alles Chlor (bezogen auf das eingesetzte PtCl₄ und bestimmt nach SCHÖNINGER⁶), jedoch nur etwa 10% sind, nach Extraktion mit wäßriger Natronlauge, durch potentiometrische Titration nachzuweisen. Die Hauptmenge des Chlors ist offenbar nicht ionisch. Hingegen enthält der Katalysator auf Träger (nach Erhitzen auf 150°C) etwa 50% des Gesamtchlors in ionischer Form, und 35% werden, als kovalent gebundenes Chlor, in einer farblosen Flüssigkeit gefunden, die während des Erhitzens des vorher bei 25°C im Vakuum «getrockneten» Katalysators aufgefangen werden kann. Diese farblose Flüssigkeit enthält außerdem, nachgewiesen durch IR-Spektroskopie, eine beträchtliche Menge von C=O-Gruppen.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Reduktion von Pt(IV) zu Pt(0) etwa der Basizität der entsprechenden Lösungsmittel parallel läuft, solange es sich um reine σ -Donatoren handelt (einsame Elektronenpaare des Sauerstoffs in σ -Orbitalen). So nimmt z. B. bei

³ M. E. PRUITT, J. M. BAGGETT, R. J. BLOOMFIELD und J. H. TEMPLETON, U.S. Pat. 2706182 (1955).

⁴ C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787.

⁵ A. E. GURGIOLO, *Abstracts of the 145th Meeting ACS, New York, Sept. 1963*, 14U.

⁶ W. SCHÖNINGER, *Mikrochim. Acta* 123 (1955) 869.

den Äthern Löslichkeit und Reduzierfähigkeit ab in der Reihenfolge Propylenoxyd $\gg$ Tetrahydrofuran $>$ Tetrahydropyran $>$ Äthyläther. Sind jedoch bei der ersten Komplexbildung (vgl. Komplex I) π -Orbitale beteiligt, so ist zwar unter Umständen eine sehr gute Löslichkeit des Platinsalzes zu erreichen, der Komplex ist aber dann so stabil, daß keine oder nur ganz schwache Reduktion eintritt. Beispiele dafür sind Aceton, Cyclohexanon, Tetralon und Benzaldehyd. Daß, auf der anderen Seite, Ester sich unter die guten Reduktionsmittel für PtCl_4 einreihen lassen, ist in Übereinstimmung mit den Be-

funden von LINDQVIST⁷, wonach Ester in Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexen ihre Donatorwirkung über den Sauerstoff der Esterbrücke (σ -Donator) ausüben.

Die Autoren danken Herrn F. BANGERTER für die sorgfältige Durchführung der Experimente.

G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ

Monsanto Research S.A., Zürich

⁷ I. LINDQVIST, *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*, Verlag Springer, 1963.

Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

The influence of the reactivity of growing anionic chains and of the reactivity of monomers on the growth of polymer molecules in anionic copolymerization is discussed. An equation for the dependence of r -parameters from the reactivities of growing chains and monomers is derived which can serve as a basis for further discussions.

1. Einleitung

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß bei Polymerisationsreaktionen, die nach dem anionischen Mechanismus ablaufen, eine ganze Anzahl von Faktoren berücksichtigt werden müssen, die bei der radikalischen Polymerisation keine nennenswerte Rolle zu spielen scheinen, wie Solvation durch das Lösungsmittel, DK des Reaktionsgemisches, Art des Katalysators u. ä. Einen sehr großen Einfluß besitzt bei der anionischen Polymerisation die Struktur der Monomeren und die Art der an der polymerisierbaren Doppelbindung befindlichen Substituenten. Diese Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der Monomeren von ihrer Struktur soll im folgenden diskutiert werden.

2. Qualitative Betrachtungen

Als Charakteristikum der anionischen Polymerisation kann das Auftreten einer negativen Ladung am wachsenden Kettenende des Makromoleküls angesehen werden. Diese in der Form eines Elektronenpaares auftretende Ladung äußert sich infolge einer Dissoziation der Kettenenden gemäß dem Schema:



wobei X^+ das positiv geladene Gegenion darstellt.

Die negative Ladung des Makroions wird durch induktive und mesomere Wechselwirkung mit Substituenten stabilisiert, die sich an dem C-Atom befinden, das

die negative Ladung trägt. Als Substituenten kommen dabei die allgemein als elektronenziehend bezeichneten Reste wie $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, Estergruppen u. a. in Frage.

Da dieselben Substituenteneffekte auch auftreten, wenn niedermolekulare Verbindungen in Carbanion und Gegenion dissoziieren, können diese beiden Dissoziationsreaktionen in Parallele zueinander gesetzt werden, und es ist zu erwarten, daß die Abstufung der Dissoziationskonstanten bei Makromolekülen, die mit verschiedenen elektronenziehenden Resten substituiert sind, annähernd gleich ist wie bei den entsprechend substituierten niedermolekularen Verbindungen. Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Arten von Endgruppen der wachsenden Makromoleküle, wie es bei der anionischen Kopolymerisation zweier Monomere der Fall ist, hängen dann die Dissoziationsgleichgewichte der beiden vorhandenen Endgruppen über die Konzentration des abdissoziierten Gegenions miteinander zusammen und die in höherer Konzentration in dissoziierter Form (bzw. als Ionenpaar) vorliegende Art der Endgruppen wird in größerem Ausmaß an der Wachstumsreaktion teilnehmen können und deshalb reaktionsfähiger sein als die weniger dissoziierte.

Neben der Reaktionsfähigkeit der wachsenden Endgruppen ist bei der Kopolymerisation die Reaktionsfähigkeit der beiden Monomeren ein sehr wesentlicher Faktor. Im Falle eines Ablaufs der Kopolymerisation nach dem anionischen Mechanismus bewirken stark elektronenziehende Substituenten, die sich an der polymerisierbaren C-C-Doppelbindung von Monomeren befinden, eine Polarisierung dieser Doppelbindung und erhöhen dadurch die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Monomeren. Weitere Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit der polymerisierbaren C-C-Doppelbindung sind von gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlen-

* Eingegangen am 24. November 1966.

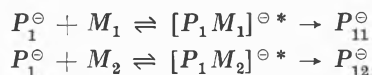
wasserstoffsubstituenten zu erwarten, die an den Monomeren eventuell zusätzlich zu den elektronenziehenden Gruppen vorhanden sind. Durch die Möglichkeit zur Hyperkonjugation bzw. Mesomerie der Kohlenwasserstoffsubstituenten mit der C-C-Doppelbindung wird der energetische Grundzustand von derartig substituierten Monomeren im Vergleich zu den nicht mit diesen Resten substituierten Monomeren um den Betrag der Mesomerie- bzw. Hyperkonjugationsenergie erniedrigt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Reaktionsfähigkeit der betreffenden Monomeren, da zu ihrer Anhebung vom Grund- in den reaktionsfähigen Übergangszustand ein zusätzlicher Energiebetrag aufgebracht werden muß.

Somit wird die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation durch die auf einer Polarisierung der C-C-Doppelbindung beruhende Aktivierung und durch die reaktionshemmenden Einflüsse auf Grund von mesomeren Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffsubstituenten und C-C-Doppelbindung bestimmt. Für eine Kopolymerisation günstige Bedingungen sind dann gegeben, wenn sich beide Monomere nicht zu stark in ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Dies ist der Fall, wenn die oben diskutierten Effekte bei beiden Monomeren in gleicher Stärke auftreten oder sich gegenseitig kompensieren, so daß die resultierende Reaktionsfähigkeit beider Monomere größenordnungsmäßig gleich ist.

3. Ableitung einer quantitativen Beziehung

Da das bis heute vorhandene Datenmaterial für eine eingehende Diskussion der experimentell gefundenen Ergebnisse und ihrer Zusammenhänge mit den verschiedenen Einflüssen von Lösungsmittel, Katalysatoren, sterischen Verhältnisse u. ä. nicht ausreicht, sollen im folgenden die Effekte erfaßt werden, die im Abschnitt 2 erörtert wurden und lediglich die zweifellos sehr wichtigen Einflüsse der Substituenten berücksichtigen.

Zur Vereinfachung der Überlegungen soll die Möglichkeit der Ausbildung von Ionenpaaren vernachlässigt werden und die Annahme gelten, daß die Addition eines Monomermoleküls nur an ein dissoziiertes Kettenende erfolgt. Als Beispiele für die Reaktionsschritte bei einer Kopolymerisation seien die Additionsreaktionen von zwei Monomeren M_1 und M_2 an ein wachsendes Makromolekül $P_1^\ominus$ mit einer anionischen $M_1^\ominus$ -Endgruppe angeführt, wobei nach dem Durchlaufen eines Übergangszustandes Makroionen $P_{11}^\ominus$ und $P_{12}^\ominus$ entstehen, deren vorletztes Glied ein M_1 -Monomeres ist und deren Endgruppen M_1 - bzw. M_2 -Einheiten bilden. Ausgehend von $P_1^\ominus$ lassen sich die beiden Reaktionsschritte formulieren:



Die Aktivierungsenergien E_{11}^* und E_{12}^* für diese Wachstumsschritte sind identisch mit den Energieunterschieden

den ΔF_{11}^* und ΔF_{12}^* zwischen den freien Energien der Moleküle im aktivierten Übergangszustand und den freien Energien im Grundzustand und durch die folgenden Beziehungen gegeben:

$$\begin{aligned} \Delta F_{11}^* &= F_{11}^{*\ominus} - F_{P_1}^\ominus - F_{M_1} \\ \Delta F_{12}^* &= F_{12}^{*\ominus} - F_{P_1}^\ominus - F_{M_2} \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß die freie Energie im Übergangszustand $F^{*\ominus}$ aus einem Anteil F^* besteht, der durch die Bildung der C-C-Einfachbindung zwischen $P_1^\ominus$ und M_1 bzw. M_2 gegeben ist, und aus einem weiteren Anteil, der durch die Lokalisierung des Elektronenpaares am neu entstandenen Kettenende und Ausbildung der neuen dissoziierten anionischen Endgruppe charakterisiert ist, wobei diese Energie in erster Näherung gleich der Dissoziationsenergie D dieser Gruppe sein soll, erhält man die Gleichungen:

$$\begin{aligned} F_{11}^{*\ominus} &= F_{11}^* + D_1 \\ F_{12}^{*\ominus} &= F_{12}^* + D_2 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \Delta F_{11}^* &= F_{11}^* + D_1 - F_{P_1}^\ominus - F_{M_1} \\ \Delta F_{12}^* &= F_{12}^* + D_2 - F_{P_1}^\ominus - F_{M_2} \end{aligned}$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{12} ergeben sich dann die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} k_{11} &= \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{F_{11}^* + D_1 - F_{P_1}^\ominus - F_{M_1}}{RT}} \\ k_{12} &= \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{F_{12}^* + D_2 - F_{P_1}^\ominus - F_{M_2}}{RT}} \end{aligned}$$

Der Kopolymerisationsparameter r_1 des Monomeren M_1 wird als Quotient k_{11}/k_{12} erhalten

$$\begin{aligned} r_1 &= e^{\frac{F_{12}^* + D_2 - F_{M_2} - F_{11}^* - D_1 + F_{M_1}}{RT}} \\ \text{oder} \quad r_1 &= e^{\frac{D_2 - D_1}{RT}} e^{\frac{F_{12}^* - F_{11}^*}{RT}} e^{\frac{F_{M_1} - F_{M_2}}{RT}} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs $D = -RT \ln K$ zwischen Dissoziationsenergie und Dissoziationskonstante ergibt sich für r_1

$$r_1 = \frac{K_1}{K_2} e^{\frac{F_{12}^* - F_{11}^*}{RT}} e^{\frac{F_{M_1} - F_{M_2}}{RT}}$$

Aus einem Vergleich dieser Beziehung mit den im Abschnitt 2 diskutierten Einflüssen geht hervor, daß durch Einbeziehung der Dissoziationskonstanten die Reaktionsfähigkeit der Endgruppen von wachsenden Ketten berücksichtigt ist, während die Reaktionsfähigkeit der Monomeren über ihre freien Energien eingeht. Damit weist diese Gleichung eine formale Ähnlichkeit mit der

von SCHWAN und PRICE¹ abgeleiteten Beziehung für die radikalische Kopolymerisation auf, bei der die Reaktionsfähigkeiten der aktiven Makromoleküle und der Monomeren auch in verschiedenen Faktoren zusammengefaßt sind.

4. Schlußbemerkung

Auf Grund von einfachen Überlegungen wurden in den Abschnitten 2 und 3 die Einflüsse der Reaktionsfähigkeit von wachsenden Makromolekülen und Mono-

meren auf die Vorgänge bei der anionischen Kopolymerisation diskutiert. Dabei wurden nur die von der chemischen Struktur herrührenden Effekte berücksichtigt und die anderen Einflüsse, wie z. B. Art des Lösungsmittels und des Katalysators, Bildung von Ionenpaaren, sterische Effekte u. a. vernachlässigt. Aus diesem Grunde stellen diese Überlegungen lediglich eine Diskussionsgrundlage und eine mögliche, einfache Form der Beschreibung von anionischen Kopolymerisationsreaktionen dar.

R. SATTELMAYER

¹ T. C. SCHWAN und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 457.

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart

Stufenweise Synthese von Homologen des Äthylbenzols («gesättigte Oligostyrole»)*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

A general method for the synthesis of homologous ethylbenzene derivatives (saturated oligostyrenes) was developed, leading to a head-tail combination. The condensation of β -bromoethyl benzene with benzyl cyanide gives in liquid ammonia with sodium amide the next higher homologous nitril. The carbonic acids were obtained by saponification and the alcohols by reduction. The tosyl derivatives result from the esterification of the alcohols with *p*-toluenesulfonic chloride. They could be converted either by reduction with lithium aluminium hydride to the hydrocarbons or by reaction with lithium bromide in acetone to the β -bromoethyl benzenes. These bromides can react again with benzyl cyanide in the same manner to the next higher nitrile derivative, and so on.

In this way gaschromatographically pure 1,3-diphenylbutane, 1,3,5-triphenylhexane and 1,3,5,7-tetraphenyl-octane were prepared. The next higher oligomers up to the heptanederivative could be synthesized, but they could not yet be prepared in pure state.

The four isomeric forms of the triphenylhexane could all be isolated. All intermediates (bromides, nitriles, carbonic acids, alcohols and tosyl-derivatives), as well as the hydrocarbons were synthesized in very good yield. Physical data characterizing the pure preparations are compiled.

Im Rahmen des Forschungsprogrammes über zwischenmolekulare Kräfte von R. SIGNER und Mitarbeitern¹ am hiesigen Institut mußten die im Titel genannten Substanzen bereitet werden. Über Oligomere anderer Struktur bzw. Zusammensetzung ist von verschiedenen Forscherkreisen gearbeitet worden².

Wir haben uns der Synthese von Oligostyrolen der allgemeinen Formel VII zugewandt, welche einer Kopf-Schwanz-Polymerisation entsprachen. Die beiden ersten

Glieder, das 1,3-Diphenylbutan³ und das 1,3,5-Triphenylhexan, sind bereits früher z. T. auf anderem Wege hergestellt worden⁴. Das Hauptproblem der Synthese lag in der Bereitung reiner und einheitlicher Endprodukte. Da die niederen Glieder flüssig sind und vom Triphenylhexan an diastereomere Racemate entstehen, war wegen der zu erwartenden Trennungsschwierigkeiten ein besonderer Syntheseweg zu wählen, welcher mindestens über ein festes, gut zu reinigendes Zwischenprodukt lief. Ferner sollte eine Trennung in die optischen Isomeren möglich sein, so daß man zu gut definierten Epimeren gelangen konnte. Weiterhin war es interessant, den Weg so zu wählen, daß auch alle Zwischenprodukte als Homologe anfielen.

Die zum Erfolg führende Synthese bestand in einer systematischen Kettenverlängerung um jeweils eine Äthylbenzoleinheit durch Ankondensation von Benzylcyanid an das Bromid des vorangehenden Polymerhomologen, gemäß dem dargestellten Formelschema auf der folgenden Seite.

Es entstanden so homologe Nitrile, Carbonsäuren, Alkohole, Tosylate, Bromide und Kohlenwasserstoffe, welche als Kohlenwasserstoffrest ein Vielfaches des Äthylbenzols enthielten (siehe die Tabellen 1 bis 6).

Die direkte Bromierung des jeweiligen Alkohols mit Phosphortribromid usw. lieferte als störende Nebenprodukte auch Phosphorsäureester, weshalb der Umweg über das Tosylat und die Finkelstein-Reaktion durch Austausch des Tosylatrestes mit Lithiumbromid eingeschaltet wurde. Durch die monotone Wiederholung der

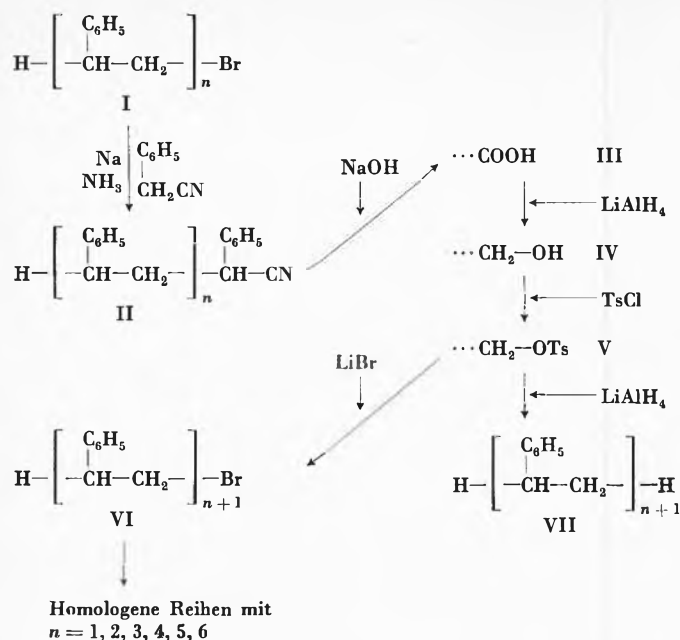
* Eingegangen am 9. Dezember 1966.

¹ R. SIGNER und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1200, 45 (1962), 1551, 1803, 48 (1965) 1772 und *Chimia* 21 (1967) 94.

² Vgl. z. B. H. ZAHN und G. B. GLEITSMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 772. Dasselbst zahlreiche Literaturhinweise.

³ R. STOERMER und H. KOOTZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 61 (1928) 2335. A. MÜLLER und G. SPINOSA-STÖCKEL, *Österr. Chemiker-Ztg.* 49 (1948) 130. K. T. SERIJAN und P. H. WISE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 365.

⁴ H. PINES und D. WUNDERLICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6001. R. GERBER, Dissertation Bern 1959.



einzelnen Stufen nach jeweils einer Verlängerung der Kette um zwei C-Atome konnte wegen der analogen Eigenschaften der Zwischenprodukte die Synthese zu hoher Perfektion getrieben werden, so daß jede einzelne Stufe mit einer Ausbeute zwischen 90 und 100% verlief. So ergab z. B. die Synthese des Epimerengemisches der 2,4,6-Triphenylcapronsäure III ($n=2$) aus der (+)-2,4-Diphenylbuttersäure (+) III ($n=1$) eine Gesamtausbeute von 86% über eine Route von fünf Synthesestufen. Die heikle Nitrilstufe ergab zuerst wechselnde Ausbeuten zwischen 40 und 80%. Nach der Variante in flüssigem Ammoniak⁵ stieg sie auf durchschnittlich 65%. Nach HAUSER und BRASEN⁶ handelt es sich bei der Reaktion von α -Phenäthylbromid mit Benzylcyanid um eine Gleichgewichtsreaktion. Auf das β -Phenäthylbromid übertragen, war die Ausbeute nicht so ergiebig wie beim α -Isomeren. Erst ein sehr großer Überschuß an Benzyl-

⁵ P. G. PHILPOTT und J. A. BARLTOP, *J. Chem. Soc. (London)* 1956, 691.

⁶ C. R. HAUSER und W. R. BRASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 494.

Tabelle 1. Äthylbenzolhomologe des Phenylacetonitrils

Nitrile	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbutyronitril Smp. 31–32°	128–134/0,01	1,5612	–	90,5	97
2,4,6-Triphenylcapronitril	172–180/0,01	1,5771	–	99	98
Gemisch der beiden Racemate					
($\alpha + \beta$)-2,4,6-Triphenylcapronitril					
Epimerengemisch aus (+) I ($n=1$)	172–180/0,01	1,5771	– 32,2°	97,5	98
($\gamma + \delta$)-2,4,6-Triphenylcapronitril					
Epimerengemisch aus (–) I ($n=1$)	172–180/0,01	–	+ 35°	–	–
2,4,6,8-Tetraphenylcaprylonitril					
Gemisch der Racemate	180–190/10 ^{–4}	1,5848	–	99	–
2,4,6,8,10-Pentaphenylcaprinonitril					
Gemisch der Racemate		1,5879	–	90	–

¹ gaschromatographisch

Tabelle 2. Äthylbenzolhomologe der Phenyllessigsäure

Carbonsäuren	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbuttersäure	74–75	–	–	98,4	100
(+)-2,4-Diphenylbuttersäure	65–66	–	+ 57°	–	100
(–)-2,4-Diphenylbuttersäure	65–66	–	– 57°	–	100
2,4,6-Triphenylcapronsäure					
Gemisch der zwei Racemate	118–124	204–210/0,01	–	92,3	–
($\alpha + \beta$)-2,4,6-Triphenylcapronsäure					
Epimerengemisch aus (+) II ($n=1$)	95–119	185–192/10 ^{–4}	– 16°	91,5	–
($\gamma + \delta$)-2,4,6-Triphenylcapronsäure					
Epimerengemisch aus (–) II ($n=1$)	90–132	–	+ 18°	92,0	–
α -2,4,6-Triphenylcapronsäure	144–145	–	– 58°	–	–
β -2,4,6-Triphenylcapronsäure	98–99	–	+ 35,5°	–	–
γ -2,4,6-Triphenylcapronsäure	143,5–145	–	+ 58°	–	–
δ -2,4,6-Triphenylcapronsäure	97–99	–	– 35°	–	–
2,4,6,8-Tetraphenylcaprylsäure					
Gemisch der Racemate	–	210–220/10 ^{–4}	n_D^{25} 1,5852	93	–
2,4,6,8,10-Pentaphenylcaprinsäure					
Gemisch der Racemate	–	–	–	–	–

¹ gaschromatographisch

Tabelle 3. Äthylbenzolhomologe des β -Phenäthylalkohols

Alkohole	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbutanol-1	32–33	116–119/0,01	1,5682	–	97,5	99
(+)-2,4-Diphenylbutanol-1	52–53	145–146/0,1	1,5686	+ 17,5°	98,4	100
(–)-2,4-Diphenylbutanol-1	51–52	145–146/0,1	1,5686	– 17,5°	94,7	100
2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	–	–	–	–
Gemisch der zwei Racemate	–	145–160/0,01	1,5815	–	97,5	100
α -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5817	– 52°	98,7	–
β -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	+ 31,4°	98,8	–
γ -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	–	–	–
δ -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	–	–	–
2,4,6,8-Tetraphenyloctanol-1	–	–	–	–	–	–
Gemisch der Racemate	–	181–183/10 ^{–4}	1,5868	–	97,5	–
2,4,6,8,10-Pentaphenyldecanol-1	–	–	–	–	–	–
Gemisch der Racemate	–	–	–	–	97,5	–

¹ gaschromatographisch

Tabelle 4. Äthylbenzolhomologe des Phenäthyltosylates

p-Toluolsulfonate (Tosylate)	Smp. °C	Ausbeute %
rac.-2,4-Diphenylbutyltosylat	66–67	98,0
(+)-2,4-Diphenylbutyltosylat	51–52	99,9
(–)-2,4-Diphenylbutyltosylat	51–52	100
Triphenylhexyltosylate	–	–
Gemisch der Racemate	–	99
alle vier optischen Isomere des Triphenylhexyltosylates	–	je 98–100
2,4,6,8-Tetraphenyloctyltosylate	–	–
Gemisch der Racemate	–	95
2,4,6,8,10-Pentaphenyldecyltosylate	–	–
Gemisch der Racemate	–	82

trimeren Äthylbenzole mit 94 prozentiger Ausbeute überzuführen.

Von den niederen Zwischengliedern war zuerst nur die Carbonsäurestufe kristallin. Allmählich konnten auch die Alkohole und die Tosylate kristallin erhalten werden. In der Hoffnung, die optisch aktiven Kohlenwasserstoffe kristallin zu erhalten, teils auch, um schwer trennbare Racematgemische auszuschalten, wurde für die Synthese der Glieder mit $n=2$ und $n=3$ von optisch aktivem Ausgangsmaterial ausgegangen. Und zwar wurde die bequem zugängliche 2,4-Diphenylbuttersäure in die optischen Antipoden gespalten⁷. Die Spaltung gelang mit (–)- α -Phenäthylamin wegen der günstigen Lösungsverhältnisse der diastereomeren Salze in guten

Tabelle 5. Äthylbenzolhomologe des β -Phenäthylbromides

Bromide	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	126–128/0,01	1,5815	–	97,5	–
(+)-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	122–130/0,02	1,5812	+ 16,8°	97,1	100
(–)-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	122–130/0,02	1,5808	–	93	–
1-Brom-2,4,6-Triphenylhexan	–	–	–	–	–	–
Gemisch der Racemate	–	166–170/0,01	1,5894	–	97,8	–
(α)-1-Brom-2,4,6-Triphenylhexan	54–55,5	166–170/0,01	1,5898	– 35°	98	–
1-Brom-2,4,6,8-Tetraphenyloctan	108–125	–	–	–	98	–

¹ gaschromatographisch

cyanid liefert auch in vielen Ansätzen Ausbeuten an Diphenylbutter-, Triphenylcapron- und Tetraphenylcaprylsäure, die alle bei 90–98% lagen. Leider ließ sich das Diphenylbutyltosylat wegen seiner schlechten Löslichkeitsverhältnisse mit Benzylcyanid nicht direkt kondensieren. Trotz des Umweges über die Tosylatstufe war aber die Ausbeute an der Bromidstufe viel höher als jene, welche durch direkte Bromierung aus den Alkoholen mit Phosphortribromid erhalten werden konnte. Im übrigen gelang es, die Tosylate durch Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid direkt in die dimeren und

Ausbeuten. Die Triphenylhexansynthese wurde mit den optischen Antipoden der Diphenylbuttersäure bis zu den vier optisch aktiven Kohlenwasserstoffen geführt (vgl. Tabelle 6).

Auf die Messungen der Drehwerte der optischen Antipoden der 1,3,5-Triphenylhexanole (Tabelle 3) und der 1,3,5-Triphenylhexane (Tabelle 6) wurde wegen unvermeidlicher Substanzverluste verzichtet. Ihr Synthese-

⁷ R. H. BAKER und S. H. JENKINS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3970. W. THEILACKER und G. WINKLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 87 (1954) 690.

Tabelle 6. Homologe des Äthylbenzols

Kohlenwasserstoffe	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] $_D^{20}$	Ausbeute %	Reinheit GC ² %
rac.-1,3-Diphenylbutan (6)	68–70/0,01	1,5502	–	94	100
(+)-1,3-Diphenylbutan	68–70/0,01	1,5502	+ 15,5°	95,3	100
(–)-1,3-Diphenylbutan	68–70/0,01	1,5503	– 15,6°	92,5	100
rac.-1,3,5-Triphenylhexane (racemisches Gemisch)	115–125/0,01	1,5704	–	97,8	–
α -1,3,5-Triphenylhexan	115–125/0,01	1,5703	– 45,5°	91,5	–
β -1,3,5-Triphenylhexan	115–125/0,01	1,5704	+ 31°	96,8	100
γ -1,3,5-Triphenylhexan	115–125/0,01	1,5704	–	93,4	–
δ -1,3,5-Triphenylhexan	115–125/0,01	1,5704	–	94,2	–
1,3,5,7-Tetraphenyl-octane (racemisches Gemisch)	140–150/10 ⁻⁴	1,5792	–	92	–
1,3,5,7,9-Pentaphenyl-decan (racemisches Gemisch)	210–220/10 ⁻³	–	–	90	90
1,3,5,7,9,11-Hexaphenyl-dodecan ¹	Anteil der Verunreinigungen relativ groß, weil alle Zwischen- und End- produkte zähe bis harte glasige Sub- stanzen und noch nicht gereinigt sind				
1,3,5,7,9,11,13-Heptaphenyl-tetradecan ¹					

¹ 30- bis 35stufige Synthese; ² gaschromatographisch

und Aufarbeitungsschema entspricht zudem genau demjenigen ihrer optischen Isomeren. Die Identität der optischen Antipoden geht außerdem aus den gemessenen Drehwerten aller vier optisch aktiven 2,4,6-Triphenylcapronsäuren (Tabelle 2) hervor.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 2523 und 3442) und der

Firma CIBA Aktiengesellschaft, Basel, verdanken wir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Wir danken auch unserem Laboranten, Herrn ARNOLD HAUSER, für seine ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.

H. SCHALTEGGER, K. MOSER, W. HUNKELER
und T. WENGER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

The vapor pressures of mixtures of tetrahydrofuran (THF) in ethylbenzene (AB), 1,3-diphenylbutane (DB) and 1,3,5-triphenylhexane (TH) as oligomers of styrene were measured in the region of Henry's law at 25°C. The activity coefficients of THF at infinite dilution are 0.89 in AB, 0.77 in DB and 0.63 in TH. The expression $dp_{THF}/d(n_{THF}/n_M)$ (p_{THF} : partial pressure of THF, n_{THF} : moles of THF, n_M : moles of the monomer $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$) gives 136 in AB, 234 in DB and 297 in TH. This expression seems to reach a limiting value at still higher chain lengths of the hydrocarbons.

In binären flüssigen Gemischen, in denen die eine Komponente sehr stark überwiegt, ist deren Partialdruck durch das Raoult'sche Gesetz bestimmt. Der Partialdruck ist also nur von der Häufigkeit der in kleiner Menge vorhandenen Moleküle abhängig, während ihre Molekülgröße und die Van der Waalsschen Wirkungen der Atomgruppen der beiden Molekülsorten keine Rolle spielen. Ganz anders verhält es sich mit den Partialdrücken der verdünnten Komponenten. Hier sind nach

vielen älteren Beobachtungen¹ und neuen Erfahrungen aus der Gaschromatographie^{2,3} die Van der Waalsschen Wechselwirkungen der Atomgruppen der beiden Molekülsorten mit im Spiel. Kaum untersucht ist bis heute der Einfluß des Molekulargewichtes der Komponente im Überschuß. Die vorliegende experimentelle Untersuchung liefert einen kleinen Beitrag zu dieser Frage. Es wird der Partialdruck ein und derselben flüchtigen Komponente in großer Verdünnung, gelöst in je einem Glied der Reihe Äthylbenzol (AB), 1,3-Diphenylbutan (DB) und 1,3,5-Triphenylhexan (TH), untersucht. Später sollen entsprechende Messungen mit 1,3,5,7-Tetraphenyl-octan und noch höheren Oligostyrolen angestellt

* Eingegangen am 7. Dezember 1966.

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Band, Teil 2a, Springer-Verlag, Berlin 1960.

² M. DUCROS, *Chromatographie en phase gazeuse*, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, Paris 1963.

³ E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915, A. WEHRLI und E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2709.

Tabelle 1. Brechungsindizes und Dampfdrücke des Äthylbenzols (AB), Diphenylbutans (DB) und Triphenylhexans (TH) sowie ihrer Mischungen mit Tetrahydrofuran bei $25,00 \pm 0,01^\circ$

Kohlenwasserstoff	n_D^{25} $\pm 0,0002$	x_{THF} $\pm 0,003$	P [mm] $\pm 0,05$	p_i [mm] $\pm 0,06$	p_{THF} [mm] $\pm 0,11$	k_H	$f_{0,\text{THF}}$	$\frac{d p_{\text{THF}}}{d \frac{n_{\text{THF}}}{n_M}}$
AB	1,4930 1,4927 1,4915 1,4898 1,4884	0 0,005 0,026 0,054 0,077	9,50 9,99 12,73 17,26 19,65	9,50 9,49 9,25 8,99 8,77	0 0,50 3,48 8,27 10,88	144 ± 7	$0,89 \pm 0,04$	136 ± 5
DB	1,5503 1,5502 1,5494 1,5485 1,5482 1,5468	0 0,002 0,015 0,033 0,038 0,064	0,76 0,79 2,51 4,59 5,74 8,56	0,76 0,76 0,75 0,74 0,73 0,71	0 0,03 1,76 3,85 5,01 7,85	124 ± 6	$0,77 \pm 0,04$	234 ± 10
TH	1,5702 1,5699 1,5694 1,5683 1,5668	0 0,007 0,017 0,043 0,075	0,05 0,78 1,81 4,54 7,43	0,05 0,05 0,05 0,05 0,05	0 0,73 1,76 4,49 7,38	102 ± 5	$0,63 \pm 0,03$	297 ± 12

werden, deren Synthese in der Arbeit von H. SCHALT-EGGER und Mitarbeitern beschrieben ist, die sich ebenfalls in diesem Heft der *Chimia* befindet. Endlich soll die Untersuchung auch auf Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes ausgedehnt werden. Als Komponente im Unterschuß wurde vorerst nur Tetrahydrofuran untersucht, und zwar aus folgenden Gründen: Es ist in allen Kohlenwasserstoffen, die für die Mischungen vorgesehen sind, löslich und besitzt einen Brechungsindex, der von den Brechungsindizes der Oligostyrole genügend verschieden ist, um eine refraktometrische Konzentrationsbestimmung in der flüssigen Phase zu ermöglichen.

Die Ergebnisse der Untersuchung finden sich in der Tabelle 1. In der ersten Kolonne ist der Kohlenwasserstoff, in dem das Tetrahydrofuran gelöst wurde, aufgeführt. Die zweite Kolonne enthält den Brechungsindex der Kohlenwasserstoffe bzw. der Gemische mit Tetrahydrofuran, wie sie nach der Dampfdruckmessung bestimmt wurden. Aus den Brechungsindizes werden die Molenbrüche des Tetrahydrofurans x_{THF} berechnet, die in Kolonne 3 enthalten sind. Hiebei wurden folgende experimentell aus mehreren Mischungen bestimmte Inkremente benutzt: $\frac{dn_D^{25}}{dx_{\text{THF}}} = -0,0603$ für Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, $-0,0546$ in Diphenylbutan und $-0,0453$ in Triphenylhexan. Die Kolonne 4 enthält den für jeden reinen Kohlenwasserstoff ermittelten Dampfdruck bzw. den bei jeder Mischung beobachteten Gesamtdruck P . Für diese Bestimmungen wurde das früher beschriebene Isoteniskop⁴ verwendet. Für die hochviskosen Mischungen des Diphenylbutans und des Triphenylhexans mit wenig Tetrahydrofuran wurde an der das Gemisch enthaltenden Kugel ein Glas-

rohr angeschmolzen, das während der Dampfdruckmessung zugeschmolzen war und nach der Messung zur Probeentnahme für die refraktometrische Konzentrationsbestimmung diente. Die fünfte Kolonne enthält den nach dem Raoultischen Gesetz und dem Molenbruch berechneten Partialdruck des Kohlenwasserstoffes p_i und die sechste den gesuchten Partialdruck des Tetrahydrofurans als Differenz zwischen Gesamtdruck P und Partialdruck des Kohlenwasserstoffes.

Sämtliche Messungen der Tetrahydrofuran-Partialdrücke sind in Abb. 1 zusammengestellt. Der Druckanstieg ist im untersuchten Molenbruchbereich bei allen Kohlenwasserstoffen linear. Als Henrysche Konstante

$$k_H = \lim_{x_{\text{THF}} \rightarrow 0} \left[\frac{p_{\text{THF}}}{x_{\text{THF}}} \right]$$

kann also die Neigung der Geraden der Abb. 1 betrachtet werden. Diese Grenzwerte k_H sind in Kolonne 7 der Tabelle 1 enthalten. Trotz der Fehlerbreite, welche hauptsächlich durch die refraktometrische Konzentrationsbestimmung bedingt ist, kann ein deutlicher Gang mit dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffkomponente festgestellt werden.

Aus den k_H -Werten lassen sich nach der Beziehung

$$f_{0,\text{THF}} = \frac{k_H}{P_{0,\text{THF}}}$$

mit Hilfe des Dampfdruckes des Tetrahydrofurans, $P_{0,\text{THF}} = 162,02 \pm 0,05$ mm Hg bei 25° auch die Grenzaktivitätskoeffizienten $f_{0,\text{THF}}$ berechnen, die in Kolonne 8 der Tabelle 1 enthalten sind. Sie liegen alle unter eins und nehmen mit dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe ab. Die prozentuale Abnahme ist vom Diphenylbutan zum Triphenylhexan noch stärker als vom Äthylbenzol zum Diphenylbutan.

⁴ H. ARM, H. DAENIKER und R. SCHALLER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1772.

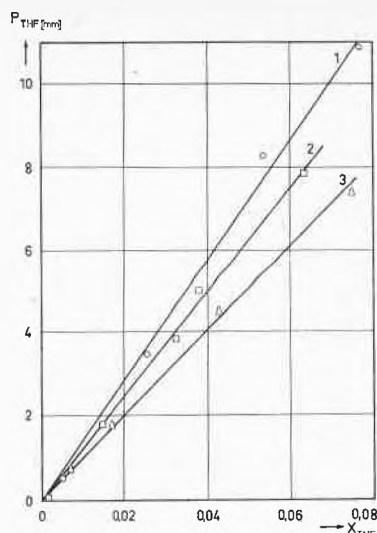


Abb. 1. Partialdruck des Tetrahydrofurans in Äthylbenzol (1), Diphenylbutan (2) und Triphenylhexan (3) als Funktion des Molenbruches x_{THF} bei 25°

Die Partialdrucke des Tetrahydrofurans können auch auf das Verhältnis der Mole Tetrahydrofuran zu Molen der Baugruppe $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ in den Mischungen bezogen werden. Die Grenzwerte dieser Größe

$$\frac{dp_{\text{THF}}}{d \frac{n_{\text{THF}}}{n_M}}$$

für unendliche Verdünnung sind in der 9. Kolonne der Tabelle 1 enthalten (n_{THF} = Mole Tetrahydrofuran und n_M = Mole der Monomer-Reste $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ in der Mischung). Diese Werte steigen mit dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes an, aber der Anstieg wird mit dem Molekulargewicht geringer. In weiteren Untersuchungen an höhermolekularen Oligostyrolen und Polystyrolfraktionen soll abgeklärt werden, ob ein Grenzwert erreicht wird.

Die Reinheiten der verwendeten Stoffe wurden gaschromatographisch bestimmt und lagen über 99,9% beim Tetrahydrofuran und Äthylbenzol und über 99,0% bei Diphenylbutan und Triphenylhexan. Das Diphenylbutan war das Racemat, das Triphenylhexan ein Gemisch zweier Racemate, wie es bei der von SCHALTEGGER beschriebenen Synthese ohne Racematspaltung der Diphenylbuttersäure anfällt.

Die Autoren sprechen der CIBA Aktiengesellschaft für finanzielle Unterstützung der Arbeit den verbindlichsten Dank aus.

R. SIGNER, H. ARM und B. SCHNYDER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Anthrachinonfarbstoffes*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

In this paper a report is given about an attempt to determine the average particle mass of a vat dye in vat liquor.

During these investigations, preparative difficulties had to be overcome, since all decisive measurements had to be performed under exclusion of air-oxygen, i. e. in a nitrogen atmosphere. Due to the low mass of the particles studied—it lies by one to two orders of magnitude below that normally measurable by the X-ray small angle method—the particle scattering was very poor. The adaption of the small angle method to this extreme demands has been reported in former papers. The decisive point is a precision of measurement exceeding by far the usual one.

The dye was studied in vat form with concentrations of 0.53%, 1.00% and 1.48%. The scattering curves showed, in their innermost portion, significant interference effects, increasing with growing dye concentration. In their outer portion they coincide satisfactorily.

From the Guinier plot, a radius of gyration of 5.3 Å is obtained. The determination of the average particle mass from absolute intensity leads to a value of about 890. Since the molecular weight of the single particle is 750, the dye is present preponderantly in the monomolecular form, in the vat.

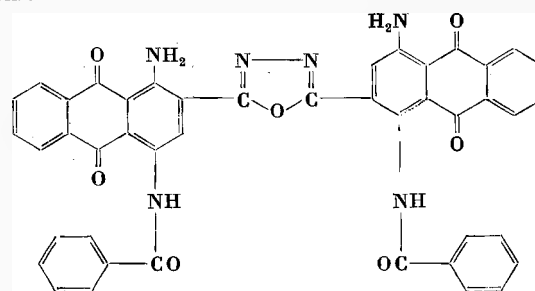
1. Einleitung

Die konventionellen Küpenfarbstoffe sind in Wasser unlösliche Pigmente, die erst durch Verküpfung d.h. Reduktion mit Natronlauge und Hydrosulfit wasserlöslich werden.

In der Literatur findet man viele Arbeiten über die chemischen und färbetechnischen Eigenschaften der Küpenfarbstoffe¹; in welcher Form sie allerdings in Küpenlösung vorliegen, ob es sich dabei um Einzelmoleküle oder Assoziate handelt, ist bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird nun über den Versuch berichtet, das Assoziationsverhalten des im folgenden Abschnitt beschriebenen Anthrachinonküpenfarbstoffes mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelmethode zu untersuchen.

2. Herstellung der Präparate

Der untersuchte Küpenfarbstoff hat die Strukturformel:



* Eingegangen am 15. Dezember 1966.

¹ J. WEGMANN, *Proc. Amer. Assoc. Textile Chem. & Color.* 51 (1962) 46; *Can. Textile J.* 23 (1962) 37.

Die Bruttozusammensetzung ist $C_{44}H_{26}N_6O_7$, das Molekulargewicht beträgt $M = 750$. Der Farbstoff stand als praktisch salzfreies Pulver zur Verfügung. Es enthielt einige Prozent Wasser, das durch Trocknen im Vakuum bei 65°C entfernt werden konnte.

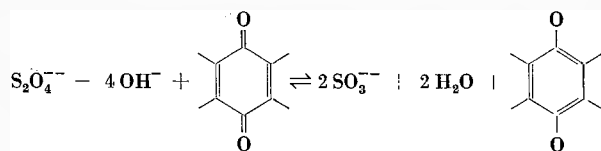
Zur Herstellung der *Küpenlösung* werden laut Vorschrift* in 80 ml Wasser unter Rühren 4 ml 32,5prozentige Natriumhydroxydlösung eingetragen. Nun wird 1 g Farbstoff mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt, mit weiteren 10 ml Wasser in die auf 50°C erwärmte, verdünnte Lauge gespült und dieser Dispersion des Farbstoffes noch 4 g Natriumdithionit zugefügt. Verschießt man den Kolben sofort nach dem Hinzufügen des Natriumdithionits – seine Größe ist so gewählt, daß nur ein sehr kleines Luftvolumen verbleibt –, so kann die Bildung einer unlöslichen Farbstoffhaut völlig vermieden werden, und man erhält nach wenigen Minuten eine klare tiefrote Lösung.

Die Küpenlösung ist außerordentlich sauerstoffempfindlich; kleine Luftmengen führen den Farbstoff wieder in die oxydierte unlösliche Form über. Das muß auf jeden Fall verhindert werden, weil durch das Ausfallen von Farbstoff naturgemäß die Konzentration der Lösung verfälscht würde.

Für die röntgenographische Untersuchung ist es notwendig, die Küpenlösung in eine Mark-Kapillare von etwa 1 mm Durchmesser einzufüllen. Diese Operation muß in nahezu reiner Stickstoffatmosphäre vorgenommen werden, weil der Farbstoff sonst durch den Luftsauerstoff zurückoxydiert wird und ausfällt. Die kleine Farbstoffhaut, die sich in der Kapillare trotzdem bildet, löst sich nach dem Verschließen der Kapillare wieder auf.

Es wurden ferner Versuche durchgeführt, die Farbstoffkonzentrationen, die nach der oben erwähnten Verküpfungsvorschrift etwa 0,9% beträgt, zu erhöhen, um einen besseren Streueffekt zu erzielen. Es gelang, ohne den Gehalt an Natronlauge und Natriumdithionit zu vergrößern, eine 1,5prozentige Lösung herzustellen. Bei einer weiteren Erhöhung des Farbstoffgehaltes ging der Farbstoff nicht mehr vollständig in Lösung.

Um die Streukurve des Farbstoffes zu erhalten, muß die Streuung von Kapillare und Lösungsmittel eliminiert werden. Zu diesem Zweck wird die gleiche Kapillare mit reinem Lösungsmittel gefüllt und die Streuung dieses Blindpräparates von der Präparatstreuung subtrahiert. Dabei ist der folgende Umstand zu beachten. Die Lösung, in welche der zu verküpfende Farbstoff eingebracht wird, enthält 32,5 mMol NaOH und 23,0 mMol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ auf 100 ml H_2O . In der Küpe wird nun der Farbstoff durch das Natriumdithionit nach folgendem Reaktionsschema reduziert:



Um die neben dem Farbstoff wirklich vorhandene Küpenblindlösung zu ermitteln, muß man daher unter Berücksichtigung des obigen Reaktionsschemas für jede vermessene Farbstoffkonzentration den Gehalt der Küpenblindlösung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2SO_3 und NaOH ermitteln.

Eine vergleichende Untersuchung des Streuverhaltens der Ausgangsblindlösung und der bei Annahme einer mittleren Farbstoffkonzentration unter Bedachtnahme auf die Verminderung des Dithionitgehaltes hergestellten Blindlösung zeigte jedoch, daß beide Streukurven innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind, so daß es nicht nötig war, für jede Farbstoffkonzentration eine eigene Blindlösung anzusetzen.

3. Hinweise auf die experimentelle Methodik

Da die untersuchten Farbstoffteilchen ($M = 750$) um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die in der Regel mit der Röntgenkleinwinkelmethode untersuchten Moleküle und die Streuintensität proportional mit dem Molekulargewicht absinkt, wurden an die Meßgenauigkeit extrem hohe Anforderungen gestellt. Da die Streuung des Lösungsmittels, die von der der Lösung zur Bestimmung der eigentlichen Streuung der Farbstoffteilchen subtrahiert werden muß, verhältnismäßig stark ist, ergeben sich Differenzen, die sehr viel kleiner sind als die beiden experimentellen voneinander zu subtrahierenden Größen, was eine weitere Erschwerung darstellt. In vorangegangenen Untersuchungen an zwei Azofarbstoffen konnte gezeigt werden^{2,3}, daß sich die methodischen Schwierigkeiten überwinden lassen. Dort sind die experimentellen Maßnahmen ausführlich dargestellt, so daß wir uns hier mit kurzen Hinweisen begnügen können.

Unbedingt erforderliche Voraussetzungen für die Erzielung ausreichend genauer Ergebnisse war vor allem ein auf Temperaturkonstanz und konstante relative Feuchtigkeit konditionierter Raum, sowie eine beststabilisierte Röntgenanlage.

Die Strahlung lieferte eine Röntgenröhre mit Kupferanode. Die Messung der Streuintensität erfolgte mittels eines Proportionalzählrohrs, die Monochromatisierung besorgte ein entsprechend eingestellter Impulshöhen diskriminator. Die verwendete Kamera⁴ und das Schrittschaltwerk⁵ sind in unserem Arbeitskreis entwickelt worden.

Orientierende Messungen an den Küpenlösungen zeigten, daß alle Streukurven bei kleinen Winkeln einen starken, durch Interferenzeffekte bedingten Abfall aufweisen. Da die Innenteile der Streukurven durch diese ausgeprägten Interferenzeffekte für die Auswertung ohnehin nicht verwendet werden können, verzichteten wir auf eine große Auflösung und arbeiteten mit einem Eintrittsspalt von 0,25 mm und einem Zählrohrspalt von $1,2 \times 12$ mm. Bei jedem Meßpunkt wurden mindestens 10^5 Impulse gezählt, um den mittleren statistischen Fehler klein (d. i. 0,3%) zu halten.

4. Meßergebnisse

a) Erläuterung der graphischen Darstellungen

Der Farbstoff wurde in verküpter Form bei Konzentrationen $c[\text{g}/100\text{ ml}] = 0,53\%$, $1,00\%$ und $1,48\%$ untersucht. Abb. 1 zeigt die experimentellen Streukurven dieser Reihe sowie die zugehörige Blindstreukurve.

Es sei auf die aus Abb. 1 ersichtlichen geringen Intensitätsunterschiede zwischen Blind- und Präparatstreuungen besonders hingewiesen. Man erkennt unmittelbar, daß hier nur eine extrem hohe Meßgenauigkeit weiterhilft; beträgt doch die Differenz größenordnungsmäßig nur 5 bis 10% des Streueffektes.

² O. KRATKY, H. LEDWINKA und I. PILZ, *Mh. Chem.* 97 (1966) 922.

³ O. KRATKY, H. LEDWINKA und I. PILZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 70 (1966) 254.

⁴ O. KRATKY, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 49; *Naturwiss.* 42 (1955) 237; *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 66; O. KRATKY und Z. SKALA, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 73.

⁵ CH. KRATKY und O. KRATKY, *Z. Instrumentenkde.* 72 (1964) 302; H. LEOPOLD, *Elektronik* 14 (1965) 359.

* Angabe der Ciba AG, Basel.

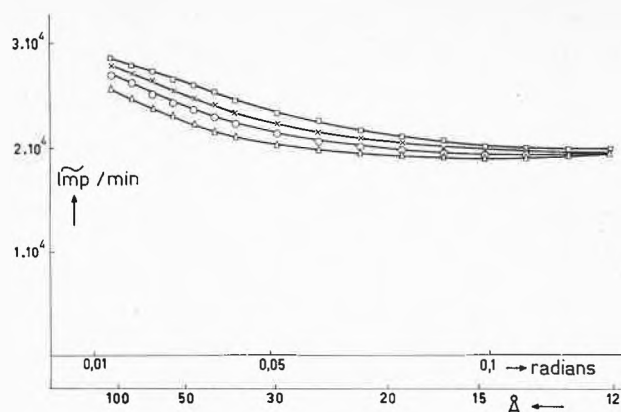


Abb. 1. Direkt gemessene Intensitätswerte des Lösungsmittels (Δ) und der Lösungen; $\circ$ = 0,53%, $\times$ = 1,00%, $\square$ = 1,48% Farbstoff

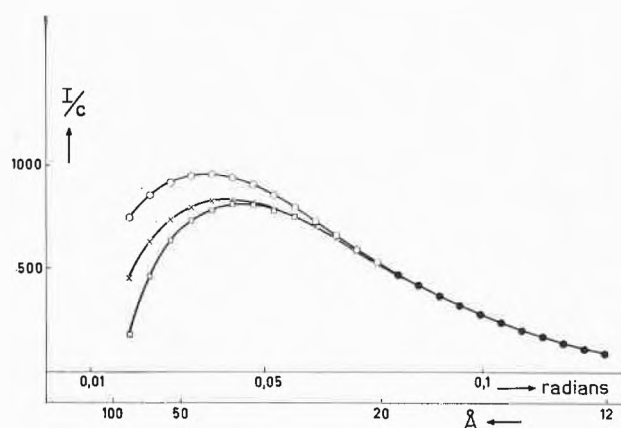


Abb. 2. Entschmierte, auf die Farbstoffkonzentration 1 normierte Streukurven; $\circ$ = 0,53%, $\times$ = 1,00%, $\square$ = 1,48% Farbstoff

In Abb. 2 sind die nach Subtraktion der Blindstreuung erhaltenen und entschmierten Streukurven dargestellt. Die Streuintensitäten wurden dabei zur besseren Übersicht auf die Farbstoffkonzentration 1 normiert, d. h. die $\frac{I}{c}$ -Kurven aufgetragen. Im Außenteil stimmen die Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit überein, im Innenteil erkennt man deutlich den ausgeprägten Interferenzeffekt, der, wie zu erwarten, mit steigender Konzentration der Farbstofflösung zunimmt.

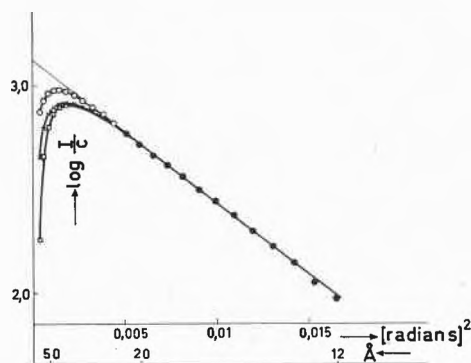


Abb. 3. Guiniersche Auftragung der Streukurven; $\circ$ = 0,53%, $\times$ = 1,00%, $\square$ = 1,48% Farbstoff

Abb. 3 zeigt die Guinier-Auftragung (d. h. die Auftragung von $\log I/c$ gegen $[\text{radians}]^2$) der in Abb. 2 in natürlicher Auftragung wiedergegebenen Streukurven. Bei der niedrigsten Farbstoffkonzentration von 0,53% ist der Guinier-Bereich der Streukurve trotz der Interferenzeffekte, die sich nur im innersten Teil auswirken, groß genug, um aus der Neigung der Guinier-Geraden den Streumassenradius der Farbstoffteilchen und durch Extrapolation der Guinier-Geraden die Streuintensität beim Winkel null, die zur Bestimmung des Molekulargewichtes dient, zu ermitteln.

b) Streumassenradius

Der Streumassenradius R wurde nach der bekannten Guinierschen⁶ Beziehung

$$R = 0,644 \cdot a \sqrt{\tan \alpha} \quad (1)$$

ermittelt; $\tan \alpha$ bedeutet die Neigungstangente des geradlinigen Bereichs in der Guinier-Auftragung; der Abstand zwischen Präparat und Registrierebene betrug bei allen Messungen $a = 20,8$ cm. Wir finden dann:

$$R = 5,3 \text{ Å}.$$

c) Teilchengewicht und Assoziationsgrad

Das Teilchengewicht der streuenden Partikel läßt sich nach der Beziehung

$$M = 2,1 \cdot 10^3 \left(\frac{I}{c} \right)_0 \cdot \frac{a^2}{P_0 \cdot D \cdot (z_1 - \bar{v}_1 \cdot \rho_2)^2} \quad (2)$$

errechnen⁷.

Darin bedeuten:

- P_0 = Energie pro 1 cm Länge des Primärstrahles in der Registrierebene
- D = Präparatdicke in cm
- c = Konzentration in g/100 ml Lösung
- z_1 = Elektronenmole pro 1 g gelöster Substanz
- ρ_2 = Elektronendichte des Lösungsmittels
- $\bar{v}_1$ = partielles spezifisches Volumen der gelösten Substanz (siehe Abschnitt 4d)
- $\left(\frac{I}{c} \right)_0$ = die auf den Streuwinkel null extrapolierte auf $c = 1$ normierte Streuintensität (siehe Abb. 3).

Die angeführten Größen haben folgende Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} P_0 &= 4,40 \cdot 10^8 & \bar{v}_1 &= 0,62 \\ D &= 0,109 \text{ cm} & \rho_2 &= 0,565 \\ z_1 &= 0,517 & \left(\frac{I}{c} \right)_0 &= 1320 \end{aligned}$$

Die Primärintensität P_0 wurde mittels eines Lupolenstandardpräparates⁸ bestimmt, das nach der in unserem Arbeitskreis entwickelten «Rotatormethode»⁹ geeicht worden war. Auf zusammenfassende Darstellungen der

⁶ A. GUINIER, C.R. Acad. Sci. 204 (1937) 1115; Ann. Physique 12 (1939) 161.

⁷ O. KRATKY, G. POROD und L. KAHOVEC, Z. Elektrochem. 55 (1951) 53.

⁸ O. KRATKY, I. PILZ und P. J. SCHMITZ, J. Colloid Sci. 21 (1966) 24.

⁹ O. KRATKY und H. WAWRA, Mh. Chem. 94 (1963) 981.

experimentellen Methode und Theorie der Absolutmessung sei besonders verwiesen¹⁰.

Nach Gl. (2) errechnet sich ein mittleres Teilchengewicht von

$$M = 890.$$

Da das Molekulargewicht des Einzelteilchens 750 beträgt, ist der mittlere Assoziationsgrad f bei den gewählten Bedingungen (Farbstoffkonzentration von 0,5 bis 1,5% und 21 °C)

$$f \approx 1,2,$$

d.h. daß der Küpenfarbstoff in Küpenlösung überwiegend monomolekular vorliegt; dieser Befund stimmt auch mit dem kleinen Streumassenradius gut überein.

Da Röntgenkleinwinkelmessungen an so kleinen Partikeln, wie a. a. O.^{2,3} bereits ausführlich dargelegt wurde, mit größeren Ungenauigkeiten behaftet sind als entsprechende Untersuchungen an größere Teilchen, wird auf eine genauere Auswertung der Streukurve und eine Formbestimmung verzichtet.

d) Partielles spezifisches Volumen

Abschließend sei erwähnt, daß die Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens $\bar{v}_1$ des Küpenfarbstoffes erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

¹⁰ O. KRATKY, *Z. anal. Chem.* 201 (1964) 161; O. KRATKY, *Progr. Biophys.* 13 (1963) 105.

Aus Beziehung (2) ist zu ersehen, daß es sehr wichtig ist, das partielle spezifische Volumen sehr genau zu kennen. Ein fehlerhafter $\bar{v}_1$ -Wert kann zu einem stark verfälschten Teilchengewicht führen, da der Fehler in dem Faktor $(z_1 - \bar{v}_1 \cdot \rho_2)^2$ vervielfacht wird. Der übliche Weg der $\bar{v}_1$ -Bestimmung, nämlich Dichtemessungen an der Lösung und am Lösungsmittel, sind bei den Küpenfarbstoffen mit Hilfe der üblichen Meßpipette sehr schwierig durchführbar, da sich an der Oberfläche der Küpenlösung durch den Luftsauerstoff sofort eine Farbstoffhaut bildet, die einerseits Konzentrationsfehler verursacht und andererseits die feine Kapillare der Pipette sofort verstopft.

Wesentlich befriedigender und gut reproduzierbar war das Verfahren der Dichtebestimmung mittels einer auf der Mikrowaage befestigten Westphalschen Waage in Stickstoffatmosphäre.

Der Ciba AG sagen wir für die Anregung zu dieser Untersuchung und ihre Unterstützung sowie die Überlassung der gereinigten Präparate unseren verbindlichsten Dank.

Der Österreichische Forschungsrat hat die Untersuchung durch Überlassung von apparativen Hilfsmitteln in dankenswerter Weise maßgeblich unterstützt.

O. KRATKY, I. PILZ und H. LEDWINKA

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Chronique Chronik Cronaca



Prof. Dr. Albert Wettstein zum 60. Geburtstag

Am 3. März wird Herr Professor ALBERT WETTSTEIN seinen 60. Geburtstag feiern, wozu ihm auch an dieser Stelle die herzlichsten Glückwünsche übermittelt werden.

Nach seinen Studien an der Universität Zürich und nach einer mehrjährigen Assistentenzeit bei seinem Lehrer Professor P. KARRER trat der 24jährige Albert Wettstein 1931 als Forschungsschemiker in das Pharma-Departement der CIBA Aktiengesellschaft Basel ein. Von Anfang an befaßte er sich mit der Bearbeitung der Steroidhormone, über deren Bedeutung und therapeutische Anwendungsmöglichkeiten damals nur sehr wenig bekannt war. An der enormen Entwicklung, die diese Klasse von Naturstoffen bis zum heutigen Tag durchgemacht hat, war Albert Wettstein als Pionier maßgeblich beteiligt. Vier klassische Beiträge mögen an dieser Stelle speziell erwähnt werden: die Reindarstellung des Corpus-luteum-Hormons im Jahre 1934, die im Jahre 1935 erfolgte Partialsynthese des männlichen Sexualhormons Testosteron aus Cholesterin, dann eine originelle Methode für den Abbau der Gallensäure-Seitenkette, welche zu technischen Verfahren zur Produktion von Corticosteroiden geführt hat, und schließlich die Totalsynthese des Nebennierenrindenhormons Aldosteron im Jahre 1955. Daneben haben ihn stets Probleme der Biosynthese und des Wirkungsmechanismus beschäftigt, und auch hier hat er Wesentliches geleistet.

Mit Recht fanden diese außergewöhnlichen Leistungen Beachtung und Anerkennung. Schon im Jahre 1951 ernannte die

medizinische Fakultät der Universität Basel den Forscher Wettstein zum *Dr. honoris causa*, und 1961 wurde ihm an der Universität Turin die gleiche Ehrung zuteil. Schließlich erhielt er im Jahre 1960 den Marcel-Benoist-Preis, die höchste Anerkennung unseres Landes für wissenschaftliche Leistungen.

Trotz seiner großen beruflichen Inanspruchnahme – Professor Wettstein ist heute Mitglied des Engeren Ausschusses des Verwaltungsrates der CIBA Aktiengesellschaft – hat er sich je und je für die Mitarbeit in wissenschaftlichen Gesellschaften und Fachgremien zur Verfügung gestellt. So war er zwölf Jahre lang als Schatzmeister für die nicht immer rosigen Finanzen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft verantwortlich und hat seit 1966 das Präsidialamt dieser Gesellschaft inne. Jahrelang war er in der Schweizerischen Pharmakopöe-Kommission tätig, und auch die International Union of Pure and Applied Chemistry kann auf seinen Rat in Belangen der chemischen Industrie zählen.

Das Bild unseres Jubilars wäre nicht vollständig, würde man nicht seine Bemühungen um die Pflege des Kontaktes zwischen industrieller Forschung und Hochschule erwähnen. Stets hat er einem offenen Erfahrungsaustausch zwischen den Forschungsstätten der Industrie und der Hochschule das Wort geredet, und stets hat er sich mit großer Aufgeschlossenheit für die Belange und die Bedürfnisse der Hochschulen eingesetzt, speziell wenn es galt, Neues zu schaffen oder zu fördern. Eine besondere Genugtuung war es deshalb für ihn und seine Freunde, als er letztes Jahr zum Honorar-Professor an der Universität Freiburg im Breisgau ernannt wurde. Da damit ein Lehrauftrag für Steroidchemie verbunden ist, profitieren viele junge angehende Wissenschaftler von seinen profunden Kenntnissen und seinem reichen Erfahrungsschatz.

Am 3. März wird ein großer Kreis von Freunden, Kollegen, Mitarbeitern und Schülern Albert Wettsteins gedenken und ihm noch viele Jahre fruchtbarer Tätigkeit wünschen. E. V.



Dr. R. C. Vetter zum Gedenken

Am 3. Januar 1967 ist Dr. Rudolf C. Vetter, ehemaliger Generaldirektor der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, im 77. Altersjahr verstorben. Mit Dr. R. C. Vetter ist ein Mann dahingegangen, der während eines langen und rastlosen Lebens aus der Fülle schöpfte. Nur ein mit hoher Intelligenz, einer robusten

Gesundheit und einer unerschöpflichen Energie begabter Mensch war in der Lage, die Lebensleistung des Verstorbenen zu erbringen.

Die beiden Weltkriege sind zu den schicksalhaften Perioden im Leben R. C. Veters geworden: Am Vorabend des Ersten Krieges hat der junge Chemiker nach einer gründlichen humanistischen Bildung und beruflichen Schulung das Diplom der ETH erhalten. Zu Beginn des Zweiten Krieges hat er als frisch ernannter Direktor die unmittelbare Mitverantwortung für das Gedeihen der aufstrebenden Roche-Unternehmungen übernommen.

Mit dem Studienabschluß an der ETH trat Dr. R. C. Vetter seine Lehr- und Wanderjahre an. An der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg schloß er 1916 mit dem Doktorat ab, und begab sich mitten im Krieg in die Dienste einer Tonerdefabrik der Alusuisse bei Köln. Von dort aus rief ihn die Heimat in die Dienste des damaligen Kriegswirtschaftsamtes. Nach einer kurzen Tätigkeit in der Zentralstelle für Technische Fette zog es Dr. Vetter erneut über die wieder geöffneten Grenzen; er übernahm für drei Jahre die Leitung der anorganischen Laboratorien der Newport Company in Milwaukee. 1923 kehrte R. C. Vetter als Direktionssekretär der Haco AG in Gmüli in die Schweiz zurück; anschließend wechselte er 1925 in die Dienste der Worbla AG über.

So war denn Dr. R. C. Vetter in allen Sparten der technischen Chemie bestens vorbereitet, als er im Jahre 1928 bei Hoffmann-La Roche seine Lebensaufgabe fand. Dr. Vetter leistete bald nach seinem Eintritt in die Dienste der Firma sein erstes Meisterstück: es gelang ihm innert verblüffend kurzer Zeit, in Grenzach einen vorbildlichen Chininbetrieb aufzubauen.

Die Dr. Vetter im Jahre 1939 übertragene technische Führung des Konzerns wandelte sich im Zweiten Weltkrieg rasch in diejenige des Kommandanten der Zentralfestung des weltweiten und vom Krieg schwer betroffenen Unternehmens. Dr. Vetter bemühte sich nicht nur mit Erfolg um die Aufrechterhaltung des Betriebs – zu diesem Zwecke eröffnete er unter anderem zusammen mit der CIBA ein Kohlenflöz im Kanton Freiburg –, es gelang ihm auch, das Arbeitsprogramm um wertvolle Spezialitäten zu erweitern. Diese imponierende Leistung vollbrachte Dr. R. C. Vetter gewissermaßen «im Nebenamt», denn er stand während des ganzen Krieges in erster Linie als Soldat an der Grenze. Nachdem er zuerst ein Zürcher Auszugsregiment kommandiert hatte, übernahm er in einer Periode schwerster Spannung das Kommando der Grenzbrigade 4 und damit die unmittelbare Verantwortung für die Sicherung der Grenze von Pruntrut bis Rheinfelden!

Nach dem Ende des Krieges übernahm Dr. Vetter zahlreiche wirtschafts- und sozialpolitische Aufgaben, so das Präsidium des Verbandes Basler Chemischer Industrieller, das Vizepräsidium der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, und Mandate im geschäftsleitenden Ausschuss des Zentralverbandes schweizerischer Arbeitgeber-Organisationen und der International Association of Chemical Employers. Dr. Vetter war auch geradezu dafür prädestiniert, als Chef an die Spitze der kriegswirtschaftlichen Schattenorganisation für Chemie und Pharmazeutika zu treten, eine Aufgabe, die den Verstorbenen bis in die letzten Lebensstage beschäftigt hat. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hat Dr. R. C. Vetter in Würdigung seiner großen Verdienste zum Ehrenmitglied ernannt.

Dennoch erschöpft sich die Lebensleistung Dr. R. C. Veters nicht im materiellen, organisatorischen und politischen Bereich. Dr. Vetter führte eine Feder sehr persönlichen Stils, und er erkämpfte sich mitten in der Fülle der Aufgaben die Muße zu literarischen Arbeiten. So hat er unter anderem A. S. L. MARSHALLS Buch «Soldaten im Feuer» in prägnanter Weise in die deutsche Sprache übertragen.

Als großer Arbeiter, der er immer war, fiel es ihm schwer, in den letzten Lebensjahren den Forderungen der angegriffenen

Gesundheit nachzugeben und sowohl Last wie Verantwortung andern zu überbinden. Dr. Vetter hat sich selber ein Übermaß an Leistung abgefordert. Alle, die mit ihm und unter ihm gearbeitet haben, bewundern ihn dafür und sind ihm dankbar für die Fülle, die er gegeben hat.

Universität Bern. Dr. HANS-RUDOLF VON GUNTEN vom Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen erhielt ein Lektorat für Radiochemie. – Dr. TIERK PETERS wurde zum Privatdozenten ernannt und erhielt einen Lehrauftrag für Mineralogie und Petrographie, insbesondere Tonmineralogie.

Universität Neuenburg. Der Neuenburger Staatsrat hat Dr. CLAUDE JACCARD, Davos, zum ordentlichen Professor für Festkörperphysik ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. NIKLAUS WIRTH, zur Zeit Assistent Professor an der Universität Stanford (California, USA), wurde als Assistenzprofessor für angewandte Mathematik gewählt.

Felix-Kuschenitz-Preis. Prof. Dr. O. E. POLANSKY, Extraordinarius für theoretische organische Chemie an der Universität Wien, erhielt für seine Arbeiten über die quantenchemische Berechnung der Reaktivität von organischen Molekülen den Felix-Kuschenitz-Preis 1966.

Kirkwood-Medaille. Dr. HENRY TAUBE, Stanford University (California, USA), bekannt durch seine Arbeiten über Redox-Reaktionen an Kobaltkomplexen, erhielt die John-Gamble-Kirkwood-Medaille der American Chemical Society.

† Prof. Dr. T. Gordonoff. Im Alter von 73 Jahren ist Prof. Dr. T. GORDONOFF, Professor emeritus für Pharmakologie an der Universität Bern, gestorben. Neben seinen wissenschaftlichen Arbeiten auf verschiedenen Gebieten der Pharmakologie hat sich Professor GORDONOFF einen internationalen Namen gemacht als Begründer und Herausgeber wissenschaftlicher Fachzeitschriften, vor allem der *Internationalen Zeitschrift für Vitaminsforschung* und der *Therapeutischen Umschau*, ferner des *Handbuchs der Therapie*.

† Robert van de Graaf. Der amerikanische Physiker ROBERT VAN DE GRAAF ist im Alter von 65 Jahren gestorben. Er war der Erfinder des nach ihm benannten Beschleunigers.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Februar: Prof. Dr. H. A. STAAB (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Einige Untersuchungen über makrozyklische Bindungssysteme. – 9. März: Prof. Dr. E. KELLENBERGER (Institut de Biologie Moléculaire de l'Université, Genève), Genetische Kontrolle der Biosynthese eines Bakteriophagen.

Berner Chemische Gesellschaft. 24. Februar: Dr. E. RICKLI (Theodor-Kocher-Institut, Bern), Fermentchemische Charakterisierung von Carbonathydrolasen (Carboanhydrasen) aus menschlichen Erythrocyten.

Société chimique de Genève. 21 au 23 février: Cours de perfectionnement, L'analyse thermique en chimie: 1. M. R. MAURER (Mettler, Zurich), Principes et appareillage. 2. Dr. CH. MAZIERES (Professeur à l'Université de Paris), Quelques applications originales de l'ATD en chimie inorganique. 3. Dr. W. U. NEUMEIER (Institut Battelle, Genève), Applications en chimie organique, notamment dans le domaine des polymères.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 22. Februar: Dr. P. B. WEISZ (Central Research Laboratory, Mobil Oil Company, Princeton, USA), Diffusion in Porous Systems and the Dyeing Process.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 16. Februar: Dr. M. POLKE (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen). Zum Entlademechanismus aufgeladener elektrophotographischer Schichten durch Belichtung.

Strahlenschutzkurs für Monteure und Laboranten. Auf Anregung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (Postfach 2613, Bern) wurde im Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen im Frühjahr 1966 erstmals ein Strahlenschutzkurs für Monteure und Laboranten durchgeführt. Wegen des großen Erfolges dieses ersten Kurses ist eine Wiederholung im März oder April 1967 vorgesehen. Das Ziel des Kurses ist es, die Teilnehmer, die Arbeiten an leicht radioaktiv kontaminierten Werkstücken durchführen, über die Strahlengefahr und die möglichen Risiken für die Gesundheit aufzuklären und sie in der Handhabung der elementaren Strahlenschutzmaßnahmen zu instruieren. Für die lückenlose Gewährleistung des Strahlenschutzes im Sinne der Schweizeri-

schen Strahlenschutzverordnung bleibt jedoch der sogenannte Sachverständige verantwortlich. Der Kurs dauert fünf Tage. Interessenten wenden sich an die Geschäftsstelle der SVA in Bern.

Textilchemiker-Repetitorium. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen (Sekretariat: Postfach, 4002 Basel) führt voraussichtlich im April wiederum ein Repetitorium für Textilchemiker durch. Dieser Kurs wird unter der Leitung von Dr. W. SCHEFER (EMPA) stehen und das Thema «Neuere Methode zur chemischen Untersuchung der Textilfasern» behandeln.

Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie. Am 20./21. Mai 1967 wird die Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie in La Chaux-de-Fonds ihre Jahresversammlung abhalten. Das Thema der Tagung lautet: Les enzymes en chimie clinique. Mit der Organisation ist Dr. med. R. ZENDER, Chef du Laboratoire de l'Hôpital Communal, La Chaux-de-Fonds, betraut worden.

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahre 1967. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker und ihre Fachgruppen werden im Laufe dieses Jahres folgende Tagungen organisieren: 17. bis 21. April auf Schloß Elmau: EUCEM-Konferenz über «Die Natur der Wasserstoffbrückenbildung (Teilnahme nur auf besondere Einladung möglich)». – 9. bis 11. Mai in Freudenstadt: Tagung über «Analyse und Chemie der Schmelzen». – 27. Juni in Frankfurt am Main: Festsitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker anlässlich der ACHEMA 1967. – 28. August bis 1. September in München: 3. Internationales Symposium über Metallorganische Chemie. – 18. bis 23. September in Berlin: GDCh-Hauptversammlung mit 100-Jahrfeier der Deutschen Chemischen Gesellschaft und zehn Fachgruppentagungen. – 25. bis 29. September in Berlin: International Mass Spectrometry Conference. – 10. bis 13. Oktober in Heidelberg: 4. Internationale Tagung über Trennmethode unter besonderer Berücksichtigung der Chromatographie. Unterlagen dieser Veranstaltungen können bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main, angefordert werden.

7. Welt-Erdölkongreß. Der nächste Welt-Erdölkongreß, der vom 2. bis 8. April 1967 in Mexiko City stattfindet, verspricht einer der bisher wichtigsten zu werden. Man rechnet mit 6000

Teilnehmern. Insgesamt werden 319 wissenschaftliche und technische Arbeiten, zusammengefaßt zu 42 Panel Discussions, vorgetragen und diskutiert. Dazu sind 16 Übersichtsvorträge über die technologische Entwicklung der letzten Jahre auf allen Teilgebieten vorgesehen. Provisorische Programme und Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich beim Schweizerischen Nationalkomitee, 7. Welt-Erdölkongreß, c/o EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf.

Internationales Kolloquium über die festen Mineralphosphate. Das zweite Zirkular dieser Veranstaltung, die vom 16. bis 20. Mai 1967 in Toulouse stattfindet (*Chimia* 20 [1966] 253), mit dem provisorischen Programm ist erschienen und kann von Interessenten angefordert werden beim Sekretariat, Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, rue des Trente-Six-Ponts 38, F-31 Toulouse (France).

CITCE-Tagung. Vom 12. bis 16. September 1967 werden in Istanbul zwei Kolloquien des Internationalen Komitees für Elektrochemische Thermodynamik und Kinetik (CITCE) stattfinden: a) Elektrochemische Korrosion und Anwendungen, b) Reversible und irreversible elektrochemische Thermodynamik. Die Titel und die Zusammenfassungen der Vorträge (200 Worte) sind bis zum 31. März 1967 einzusenden an Professor M. POURBAIX, Vorsitzender des CITCE, Sektion «Korrosion», und Professor R. DEFAY, Vorsitzender der Sektion «Elektrochemische Thermodynamik», beide Université de Bruxelles, avenue F.D. Roosevelt 50, Brüssel 5 (Belgien), sowie an Professor A.R. BERKEM, Nationalsekretär des CITCE für die Türkei, Fen Fakültesi, Fisika Kimya, Enstitüsü, Istanbul (Türkei). Das ausführliche Rundschreiben und die Anmeldeformulare können bei Professor POURBAIX oder Professor N. IBL, Präsident des CITCE, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätsstraße 6, 8006 Zürich, angefordert werden.

VDI-Bildungswerk. Im ersten Vierteljahr 1967 veranstaltet das VDI-Bildungswerk, eine Einrichtung des Vereins Deutscher Ingenieure zur systematischen Weiterbildung technischer Führungskräfte, zwanzig Lehrgänge u. a. aus den Gebieten Regelung und Steuerung, Verfahrenstechnik, Regelungstechnik, Betriebstechnik, Netzplantechnik, Digitaltechnik, Lüftungs- und Klimatechnik, Kunststofftechnik und Vakuumtechnik. Näheres ist zu erfahren beim Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 10250, D-4 Düsseldorf 10.

Jahresbericht 1965 der Europäischen Föderation Korrosion. Der Jahresbericht 1965 der Europäischen Föderation Korrosion ist erschienen. Wie in früheren Jahren ist er in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil berichtet das Generalsekretariat der Föderation über seine Tätigkeit, der zweite Teil bringt die Berichte der Mitgliedvereine über ihre Arbeit auf dem Gebiete der Korrosion. Der Jahresbericht ist nicht im Buchhandel erhältlich. Interessenten wollen ihn beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Büro Frankfurt am Main, Postfach 7746, anfordern. Der Preis beträgt für Mitglieder der der Föderation angeschlossenen Vereine DM 25,-, für Nichtmitglieder DM 45,- zuzüglich Versandkosten.

Schriftenreihe «Chemie und Fortschritt». Der Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt am Main, hat zwei weitere Hefte der VCI-Schriftenreihe herausgegeben (*Chimia* 20 [1966] 366), nämlich Nr. 2: K. HANSEN, P. MIKAT und B. TIMM, *Nachwuchs für Wissenschaft und Wirtschaft*; Nr. 3: K. WINNACKER, *Die Chemische Industrie zwischen Stabilität und Wachstum*. Interessenten wenden sich an den Verband der Chemischen Industrie e.V., Postfach 9081, D-6000 Frankfurt am Main 9.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie. Wie der Verlag Walter de Gruyter, Berlin, mitteilt, wird *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie* ab Januar 1967 monatlich erscheinen. Ab Band 348 wird daher jeder Band 12 Hefte (bisher 6) umfassen und ein Jahresregister erhalten. Der Abonnementspreis beträgt ab Band 348 (1967) DM 240,-.

Chemie in unserer Zeit heißt eine neue Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die ab Anfang 1967 im Verlag Chemie erscheinen wird. Sie wendet sich an ein breites, an Chemie interessiertes Publikum. Der Bezugspreis für einen Jahrgang zu sechs Heften beträgt DM 18,-.

Acta Chimica Sinica. Die Consultants Bureau Division of Plenum Publishing Corporation, 227 West 17th Street, New York, N.Y. 10011 (USA), gibt neuerdings eine vollständige englische cover-to-cover-Übersetzung der zweimonatlich erscheinenden chinesischen Zeitschrift *Acta Chimica Sinica* heraus. Die Übersetzung beginnt mit der ersten Nummer des Bandes 32 (1966).

Ein Bestrahlungszentrum in Schwerzenbach. Die Oerlikon-Bührle Holding AG wird sich künftig als Aktionärin an der Inrescor, Internationale Forschungs-Gesellschaft AG in Schwerzenbach-Zürich, beteiligen. Diese Partnerschaft wurde geschlossen, nachdem sich schon seit einigen Jahren auf beiden Seiten auf dem Gebiete der Isotopenanwendung zum Teil parallele Entwicklungstendenzen abzeichneten. Im Zuge dieses Zusammenschlusses wird die Nuklearabteilung der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon ab 1. März 1967 in die Inrescor AG integriert. In Erweiterung der bestehenden Forschungsanlagen wird die Inrescor AG ein auf privatwirtschaftlicher Basis betriebenes Bestrahlungszentrum in Schwerzenbach zur Durchführung kommerzieller Bestrahlungsprozesse aufbauen. Diese Großanlage soll im Laufe des Jahres 1968 dem Betrieb übergeben werden und für Aufträge der Wirtschaft und des Bundes zur Verfügung stehen. Dem Verwaltungsrat der Inrescor AG gehören an: Dr. GEORG HEBERLEIN, Präsident; Dr. DIETRICH BÜHRLE, KURT STRÄSSLER und HENRY WASMER.

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

Neue Mitglieder

Brunner Bernhard, stud. chem., Staatsstraße 135, 3626 Hünibach
Gagnaux Pierre, Dr. Ing.-Chem., Steinbühlallee 168, 4123 Allschwil
Hobi Reinhard, dipl. Chem., c/o Weber, Riedtlistraße 23, 8006 Zürich
Meister Walter, dipl. Chem., Esterlistraße 25, 4133 Pratteln
Menzl Anna Frl., dipl. Ing.-Chem. ETH, Birmensdorferstraße 50, 8004 Zürich
Moser Kurt Dr., Lentulusrain 10, 3007 Bern
Perkin-Elmer AG, Dufourstraße 90, 8008 Zürich
Pfander Hanspeter, lic. chem., Monbijoustraße 82, 3000 Bern
Prüfmaschinen AG, Albisstraße 58, 8038 Zürich
Roth P. F., Ing., Etzelstraße 8, 8038 Zürich
Schleifer Louis, Nadelstraße 5, 8706 Feldmeilen
Simon Elemér, dipl. Ing.-Chem., Christoph-Merian-Platz 4, 4052 Basel
Tamm Ch. Prof. Dr., St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel
Voelker Theodor Dr., avenue Beaumont 1/38, 1700 Fribourg

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.



Der Schweizerische Chemiker-Verband veranstaltet vom 16. bis 20. Mai 1967 in Interlaken ein

3. Internationales Farbensymposium mit dem Hauptthema

Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie

als Arbeitstagung mit beschränkter Teilnehmerzahl. Für Freitag, den 19. Mai 1967, 11.00 Uhr, laden die Basler Farbenfabriken ein erweitertes Auditorium zu den vier Hauptvorträgen ein.

Wissenschaftliches Komitee des Symposiums

Prof. Dr. E. GROB, Vorsitz, Universität Bern
 Prof. Dr. H. BALLI, Universität Basel
 Prof. Dr. W. JENNY, CIBA Aktiengesellschaft, Basel
 Dr. H. VON TOBEL, SANDOZ AG, Basel

Dr. J. VOLTZ, J. R. Geigy, Basel
 Dr. A. WICK, CIBA Aktiengesellschaft, Basel
 Prof. Dr. R. WIZINGER, Basel
 Prof. Dr. H. ZOLLINGER, ETH, Zürich

Programm

Dienstag, 16. Mai 1967

- 09.00 Dr. K. GERLACH (Farbenfabriken Bayer AG): Neuere, für Farbstoffsynthesen geeignet erscheinende Reaktionen und Produkte
 10.00 Pause
 10.30 Dr. A. PUGIN (Geigy, Basel): Influence de la constitution chimique sur la couleur de pigments organiques

Gruppe 1

- 11.45 Prof. Dr. H. BALLI (Universität Basel)
 Heterozyklische Azidiniumsalze als Farbstoffzwischenprodukte
 15.30 Dr. M. ZANDER (Rüttgerswerke, Rauxel)
 Synthese und Spektren von höher annelierten Carbazolen
 16.15 Prof. Dr. W. JENNY (CIBA, Basel)
 Zur Synthese neuer makrozyklischer Systeme
 17.00 Dr. H. BAUMANN (BASF, Ludwigshafen)
 Methylenbasen der Oxazolidinon- und Pyrimidonreihe

Gruppe 2

- 11.45 Dr. H. v. BRACHEL (Casella, Frankfurt)
 Über die nukleophile Addition an Arylolefine
 15.30 M. G. THIROT (FMC, Oissel)
 Sulfonation sélective des naphtylamine
 16.15 Dr. R. PRICE (ICI, Manchester)
 Co-Complexes of Amino-Azo-Dyestuffs
 17.00 Prof. Dr. C. JUTZ (Technische Hochschule München)
 Synthesen von Methinfarbstoffen mit Amidiniumresonanz in der Endgruppe

Mittwoch, 17. Mai 1967

- 09.00 Dr. C. MÜLLER (SANDOZ, Basel):
 Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Dispersionsfarbstoffe und ihrer Zwischenprodukte
 10.00 Pause
 10.30 Prof. Dr. R. WIZINGER (Universität Basel): Über komplexbildende Formazylfarbstoffe

Gruppe 1

- 11.45 M. H. LARIVÉ (Kodak-Pathé, Vincennes)
Structure des anhydrobases dans la synthèse de
cyanines et carbocyanines
- 15.30 Prof. Dr. D. TILAK (National Chemical Laboratory,
Poona, India)
Recent Contributions of the Chemistry of Quinoid Dyes
- 16.15 Dr. F. K. SUTCLIFFE / C. C. COOK (University of Leeds)
Dyes from 1-Oxa- and 1-Thia-phenalene
- 17.00 Dr. A. WICK (CIBA, Basel)
Ein Beitrag zur Carbazolierungsreaktion

Gruppe 2

- 11.45 Dr. H. WEGMÜLLER / Dr. H. ACKERMANN
(Geigy, Basel)
Nukleophile Reaktionen an Trichlorpyrimidin
- 15.30 Dr. H. SUHR (Universität Tübingen)
Gesetzmäßigkeiten bei der nukleophilen aromatischen
Substitution
- 16.15 Dr. G. LANGE (BASF, Ludwigshafen)
Kopolymerisierbare Farbstoffe
- 17.00 Dr. L. SCHNEIDER (SANDOZ, Basel)
Primäre Disazofarbstoffe mit Aminonaphtholsulfon-
säuren
- 17.45 Dr. K. H. SCHÜNDEHÜTTE (Farbenfabriken Bayer AG)
Heterozyklen mit Sulfonyl-Abgangsgruppen als Re-
aktivkomponenten

Donnerstag, den 18. Mai 1967

- 09.00 Dr. E. SIEGEL (Farbenfabriken Bayer AG): Chemie der Reaktivfarbstoffe
- 10.00 Pause
- 10.30 Dr. J. NYS (Gevaert/Agfa, Antwerpen): Farbenchemie und moderne Photographie

Gruppe 1

- 11.45 Prof. Dr. W. LÜTTKE (Universität Göttingen)
Über das Chromophorsystem der Indigo-Farbstoffe

Gruppe 2

- 11.45 Dr. F. MEININGER (Farbwerke Hoechst)
Reaktivfarbstoffe mit Tetrafluorocyclobutylresten

Nachmittag frei

Freitag, den 19. Mai 1967**Gruppe 1**

- 09.00 Prof. R. H. THOMSON (University of Aberdeen)
Some New Reactions in the Quinone Field
- 09.30 Prof. Dr. H. MUSSO (Universität Marburg)
Synthesen natürlich vorkommender Phenoxazon-
farbstoffe
- 10.00 Prof. Dr. P. M. HEERTJES (Technische Hochschule
Delft)
Farbstoffe und Pigmente aus Ferrocen

Gruppe 2

- 09.00 Dr. O. FUCHS (Farbwerke Hoechst)
Azopigmente mit Carbonamidgruppierungen
- 09.30 Dr. J. F. CORBETT (Gilette Industries, Reading)
Synthetic dyes for hair
- 10.00 Dr. M. SCHELLENBERG / R. STEINMETZ (CIBA Photo-
chemie, Marly)
Die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen

Erweitertes Auditorium

- 11.00 Dr. R. T. TAYLOR (University of Sussex): Substitutionsreaktionen an aromatischen Systemen
- 14.00 Prof. Dr. H. ZOLLINGER (ETH, Zürich): Gelöste und ungelöste Probleme der Azochemie
- 15.00 Prof. Dr. E. VOGEL (Universität Köln): Aromatische 10- und 14- π -Elektronensysteme
- 16.00 Pause
- 16.30 Prof. Dr. S. HÜNIG (Universität Würzburg): Über substituierte Phenaleniumionen

Änderungen des Programms bleiben vorbehalten

Kosten: Teilnehmerbeitrag für das ganze Symposium Fr. 170.—, für einzelne Tage Fr. 50.—. Für das erweiterte Auditorium am Freitag, den 19. Mai 1967, wird für Studenten und für die Geladenen der Basler Farbenfabriken kein Beitrag erhoben. Nachtessen von Freitag, 19. Mai 1967, Fr. 20.—.

Programme und Anmeldekarten stehen Interessenten beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telefon (051) 32 90 69, zur Verfügung.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société chimique de Genève

Séance de communication du 16 décembre 1966

FÉLIX L. HUNKELER (Laboratoire de Chimie Biologique Spéciale, Université de Genève, Directeur : Professeur E. STEIN),
Comportement électrophorétique d'un métallo-enzyme

Le rôle exact du métal dans les métallo-enzymes est encore mal connu, bien que l'on sache depuis de nombreuses années que certains enzymes exigent la présence de cations pour être pleinement actifs. L'ion métallique, plus ou moins fortement lié à la protéine, peut soit servir de trait-d'union entre l'enzyme et son substrat, soit assurer la structure tri-dimensionnelle de l'enzyme.

Les α -amylases appartiennent à cette dernière classe. Toutes les α -amylases actuellement connues contiennent du calcium. La présence de ce métal est nécessaire à l'activité. Toutefois, il semble pour l'heure certain que le calcium n'intervient pas directement dans l'établissement du complexe enzyme-substrat. Le Ca rend les amylases particulièrement résistantes à l'action d'agents dénaturants et d'enzymes protéolytiques.

Poursuivant les travaux de STEIN *et al.*¹ sur les amylases, nous nous sommes intéressés au comportement électrophorétique de deux enzymes d'origine différente : l' α -amylase de *Bacillus subtilis* et de l' α -amylase de la salive humaine. Nous avons comparé les enzymes natifs et les apoenzymes correspondants. L'apoenzyme – l'enzyme dépourvu de son calcium intrinsèque – a été préparé par électrodialyse selon la méthode de STEIN *et al.*¹ Nous avons effectué nos études électrophorétiques en recourant à la technique relativement récente de «Disc Electrophoresis» d'ORNSTEIN et DAVIS² que nous avons adapté à nos besoins.

Nous constatons que les deux amylases natives – *B. subtilis* et salive – se distinguent nettement par leur vitesse de migra-

tion malgré bien de caractéristiques en commun tel que le poids moléculaire (50000), le point isoionique (5) et la constante de sédimentation (4,56 resp. 4,60 S pour *B. subtilis* et salive). Dans des conditions identiques l' α -amylase bactérienne migre environ quatre fois plus vite que l'amylase salivaire.

L'électrophorèse permet également de séparer distinctement l'holoenzyme de l'apoenzyme. L'apoamylase de *B. subtilis* devance nettement l'amylase native correspondante, tandis que l'enzyme natif de la salive humaine précède de très peu son apoenzyme. Par contre l'apoenzyme recalcifié migre comme l'enzyme natif. L'activité enzymatique résiste au traitement électrophorétique. Les apoamylases normalement inactives sont réactivées, si on les dose en présence d'un excès d'ions calcium.

La différence essentielle entre les deux amylases réside dans le nombre d'atomes de calcium par molécule – 3 à 4 pour l'enzyme de *B. subtilis*, 1 pour celui de la salive – et dans le nombre de ponts «disulfure» – 0 pour l'amylase bactérienne et au moins 2 pour l'amylase salivaire. Il semble que des atomes de Ca remplacent partiellement les ponts disulfure manquants dans l' α -amylase de *B. subtilis* pour le maintien de la structure tri-dimensionnelle. Il est alors raisonnable de penser que l'altération de la conformation protéique soit plus conséquente dans le cas de l'enzyme bactérien que dans celui de l'amylase salivaire, lorsque nous leur ôtons le calcium. D'autres constatations supportent également cette vue, notamment la différence de stabilité des apoenzymes envers les agents dénaturants tels que l'urée, la chaleur, les extrêmes de pH, etc. : L'apoamylase salivaire se révèle être plus résistante que l'apoamylase de *B. subtilis*³.

En guise de conclusion nous pouvons dire que le changement de la charge globale de la protéine à la suite de l'altération de la conformation porte la responsabilité principale du comportement différentiel des deux amylases.

³ STEIN *et al.*, résultats pas encore publiés.

Autoréfééré

¹ E. A. STEIN, J. HSIU et E. H. FISCHER, *Biochemistry* 3 (1964) 56.

² L. ORNSTEIN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 121 (1964) 321, et B. J. DAVIS, *ibid.* 121 (1964) 404.

Economie Wirtschaft Economia

Sudan

Die Republik Sudan hat am 27. September 1966 eine Neufassung des Zolltarifs veröffentlicht. Er enthält keine wesentlichen Änderungen der bisherigen Zollsätze. Dagegen wird nunmehr auf praktisch allen importierten Waren eine Zusatzabgabe von 5% erhoben. Eine Reihe von Waren unterliegen einer Verbrauchssteuer und «Royalty-Abgaben».

Nigeria

Nigeria hat mit Wirkung vom 24. November 1966 die Zollsätze verschiedener Waren gesenkt, so u. a. für Medikamente.

Pakistan

Die Regierung hat der Nationalversammlung den Entwurf einer «Weight and Measures (Metric System) Bill, 1966» unterbreitet. Darnach soll mit Anfang 1967 das metrische System für Maße und Gewichte sukzessive eingeführt werden.

Indonesien

Die Preise von Waren, Dienstleistungen, Wertpapieren, Beträgen in Zahlungsanweisungen, Quittungen usw. müssen seit dem 1. Oktober 1966 in Neuen Rupiah angegeben werden.

Libyen

Medikamente können gemäß Verlautbarung des Gesundheitsministeriums nur noch dann eingeführt werden, sofern sie unter denselben Handelsnamen wie im Ursprungsland zum Verkauf kommen und im Herstellerland selbst verwendet werden.

Jemen

Gemäß Verordnung des Gesundheitsministeriums vom 10. November 1966 wurde die Einfuhr von Medikamenten ausländischer Herkunft verboten.

Sierra Leone

Gemäß Regierungserlaß können grundsätzlich alle Waren frei eingeführt werden. Einer Einfuhrgenehmigung sowie eines Ursprungszeugnisses bedürfen jedoch u. a. folgende Waren: Penicillin, Streptomycin, Tyrocidine und andere Antibiotika, Opium, Alkaloide, Kokain, Koffein, Chinin und andere pflanzliche Alkaloide, ihre Salze und Derivate, bakteriologische Produkte, Sera, Impfstoffe, Drüsen und ihre Extrakte, Glykoseprodukte und Derivate, sowie andere pharmazeutische Produkte.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1966, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	November 1966	Total Jan.-Nov. 1966	November 1965	Total Jan.-Nov. 1965	November 1966	Total Jan.-Nov. 1966	November 1965	Total Jan.-Nov. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3606	41 534	3942	37 029	15 536	164 843	16 936	162 490
Organische chemische Erzeugnisse	29	75 835	796 106	68 578	712 114	45 499	494 836	41 400	480 727
Pharmazeutische Erzeugnisse.	30	53 319	573 656	43 816	517 468	9 303	96 921	7 870	84 169
Düngemittel	31a	289	4 165	630	3 723	3 400	42 154	3 767	41 907
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	56 775	626 882	49 517	568 950	11 221	122 065	9 387	121 945
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	10 388	109 835	9 088	101 652	6 374	63 926	5 699	56 193
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	6 623	63 837	5 453	52 103	4 154	42 336	3 478	39 524
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	536	6 764	517	6 121	1 594	17 987	1 729	14 736
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	343	2 855	298	2 632	278	3 896	463	4 261
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	40	393	22	229	642	6 236	428	4 479
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	11 523	185 564	10 551	135 606	9 606	106 242	8 606	89 782
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	15 733	147 600	12 571	129 145	28 871	291 272	24 630	263 552
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3 419	39 420	3 951	37 277	19 333	177 202	16 390	179 812
Total		238 429	2 598 611	208 934	2 304 049	155 811	1 629 916	140 783	1 543 577

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:

+ 14,1 % + 12,8 %

+ 10,7 % + 5,6 %

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 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 1966, kumulativ für Januar–November 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1966	November 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1965
Maschinen und Apparate	281 697	21,7	2 849 246	273 314	23,0	2 549 241
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	72 880	5,6	729 880	68 660	5,8	673 453
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	52 785	4,1	542 058	51 071	4,3	498 916
Diverse Fahrzeuge	12 589	1,0	91 871	9 464	0,8	76 349
Diverse Metalle	80 300	6,2	815 210	71 251	6,0	707 456
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 103	4,2	476 467	43 227	3,6	459 687
Uhren	213 951	16,5	1 828 222	188 474	15,8	1 614 371
Chemische Erzeugnisse	238 429	18,4	2 598 611	208 934	17,5	2 304 049
Textilien*	117 219	9,0	1 259 254	117 793	9,9	1 173 990
Erzeugnisse übriger Industrien	171 752	13,3	1 674 790	158 385	13,3	1 498 004
Total	1 295 705	100,0	12 865 609	1 190 573	100,0	11 555 516

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 8,8 %

+ 11,3 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	November 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1966	November 1965	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1965
Maschinen und Apparate	158 945	10,5	1 639 913	132 422	9,6	1 491 213
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	84 348	5,6	745 316	70 506	5,1	672 153
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 886	2,1	362 344	28 781	2,1	283 051
Diverse Fahrzeuge	112 935	7,5	1 353 949	111 027	8,0	1 309 922
Diverse Metalle	181 597	12,1	1 812 045	165 218	11,9	1 778 596
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	58 194	3,9	572 327	42 630	3,1	463 854
Uhren	8 591	0,6	79 413	7 348	0,5	67 998
Chemische Erzeugnisse	155 811	10,4	1 629 916	140 783	10,2	1 543 577
Textilien*	131 427	8,7	1 410 012	119 513	8,6	1 330 539
Erzeugnisse übriger Industrien	580 043	38,6	5 915 081	565 611	40,9	5 542 870
Total	1 503 777	100,0	15 520 316	1 383 839	100,0	14 483 773

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 8,7 %

+ 7,2 %

* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

The Glass Electrode. Von G. EISENMAN, R. BATES, G. MATTOCK und S. M. FRIEDMANN. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Broschiert 53 s. – Das vorliegende Buch behandelt in vier von jeweils einem der Autoren verfaßten Kapiteln verschiedene Aspekte der Glaselektrode. Das erste Kapitel bringt umfangreiche Abhandlungen über Elektrodenpotential, Spezifität und Verhalten von kationenspezifischen Glaselektroden. Auch werden Hinweise für das Erschmelzen von Elektrodenröhrchen sowie für die Herstellung von Glaselektroden gegeben. Im zweiten Kapitel findet sich eine Fülle von Angaben über pH-Elektroden, im besonderen über Zusammensetzung und Struktur von Elektrodenröhrchen sowie über ihre chemische Beständigkeit. Auch über den Einsatz von Glaselektroden in nichtwässrigen Medien wird hier berichtet. Das dritte Kapitel befaßt sich mit pH-Meßgeräten und pH-Elektroden im Zusammenhang mit dem praktischen Einsatz im Labor. Dementsprechend finden sich hier auch mancherlei nützliche Angaben über Standardpuffer und pH-Skalen. Im letzten Kapitel wird schließlich die Theorie der Glaselektrode dargelegt, mit besonderer Berücksichtigung von Natrium- und Kalium-selektiven Elektroden. Hier finden sich auch Angaben über Eichung, Genauigkeit und Anwendbarkeit solcher Elektroden. – Dem Aufbau des Buches entsprechend ist die Darstellung des Stoffes etwas heterogen. Alle vier Kapitel sind lesenswert und geben einen gut dokumentierten Überblick über den heutigen Stand der Forschung; außerdem enthalten sie eine Fülle nützlicher Hinweise und Daten. Allerdings entsteht manchmal der Eindruck, daß der Autor eines Kapitels seine eigenen Arbeiten überbewertet.

Z. Štefanec

Chemie des Holzes. Von K. KÜRSCHNER, 2., verbesserte Auflage. X + 277 Seiten. Technischer Verlag Herbert Cram, Berlin 1966. Gebunden DM 48,-. – Das als «kurzer Abriß» bezeichnete Buch wurde nach der Idee geschaffen, daß das Holz eine biologisch-genetische Gesamtheit darstelle und daß jede der vielen chemischen Komponenten ihre Bedeutung hat. Die verschiedenartigen Bestandteile finden ihren angemessenen Platz, auch wenn sie in kleinen Anteilen auftreten und holzwirtschaftlich keine Rolle spielen. Damit kommt der Verfasser zu einer großen Vielseitigkeit des Inhaltes, der nicht nur wissenschaftliche Grundlagen und technologische Informationen vermittelt, sondern auch dem spezialisierten Fachbearbeiter Anregungen bietet und ihm hilft, seine Untersuchungsbefunde mit den abseits liegenden Arbeitsgebieten zu verbinden. Die Behandlung des Stoffes steht auf wissenschaftlicher Grundlage, das Buch richtet sich aber mehr an die Chemiker und Technologen als an die Biologen und Botaniker. Durch eine gut durchdachte, systematische Aufteilung

(Dezimalklassifikation) der Themen konnte das uneinheitliche Gebiet der Holzchemie klar gegliedert werden. Hierin stellt das Buch ein kleines, aber bedeutendes Meisterwerk dar. – Ältere und neueste Forschungsergebnisse der holzchemischen Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulosen, Pektin, Lignin u. a. sind leichtfaßlich und interessant dargestellt, objektiv diskutiert und durch klare Formeln illustriert. In den Unterkapiteln zur Cellulose werden die mannigfachen Cellulosereaktionen, die verschiedenen Holzaufschlußverfahren, der enzymatische Abbau, Cellulose-derivate und -produkte, die verschiedenen Zellstoffarten (Halbzellstoff, Sulfat-, Sulfatzellstoff u. a.) besprochen, ebenso die Erforschung der Hemicellulosen, ihre Gewinnung, ihre biologische und technologische Bedeutung, ihre Analyse. Unter Lignin findet man Angaben zu dessen Biosynthese, über die Spaltung und Spaltprodukte. Mit den Abschnitten über die Substanzen der Rinde und über die technische Rindenverwertung wird eine bestehende Lücke in der chemisch-technologischen Literatur ausgefüllt. Zahlreiche analytische Angaben und eine tabellarische Zusammenstellung der holzanalytischen Befunde namhafter Forscher ergänzen das Buch, das durch ein Kapitel über die Verwendung von Radioisotopen in der Holzforschung und über die künftige Entwicklung der chemischen Holzverwertung abgeschlossen wird. – Nahezu 600 Angaben der neueren und der wichtigeren klassischen Literatur, deren wesentlicher Inhalt im Text herausgehoben und erwähnt wird, stellen die Verbindung zu den fachlichen Einzelheiten her.

H. Bucher

Kunststoff-Handbuch, Band VII: Polyurethane. Herausgegeben von R. VIEWEG und A. HÖCHTLEN. XIX + 767 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Gebunden DM 162,-. – Seit ihrer Erfindung durch OTTO BAYER im Jahre 1937 haben sich die Polyurethane einen hervorragenden Platz in der Reihe der polyamidähnlichen Kunststoffe erobert, so daß eine Monographie über diese Verbindungen einem schon lange gehegten Bedürfnis Rechnung trägt. Der vorliegende Band über die Polyurethane erscheint im Rahmen des Kunststoff-Handbuchs mit R. VIEWEG und A. HÖCHTLEN als Herausgeber. Sie geben erstmals eine deutschsprachige, umfassende Darstellung der gesamten Polyurethanchemie. – Das Werk gliedert sich in dreizehn Abschnitte, die von verschiedenen Autoren, die als ausgezeichnete Kenner des Gebietes bekannt sind, bearbeitet wurden. Nach einer Einleitung über die Chemie der Polyurethane von O. BAYER folgt die Herstellung der Ausgangsmaterialien, der Verarbeitungseinrichtungen und der Eigenschaften der Polyurethanelastomeren. Weitere Kapitel behandeln die Technologie und Anwendungsgebiete, die Prüfverfahren und Prüfnormen dieser Körperklasse. Sehr eingehend

wird das technisch bedeutende Gebiet der Polyurethan-Schaumstoffe, sowohl der weichen als der harten Produkte mit ihren Anwendungsgebieten und Prüfmethode, behandelt. Auch das Gebiet der Polyurethan-Spritzgußmassen und der Klebstoffe mit Polyurethankomponenten sind Gegenstand spezieller Kapitel. Die Anwendung der Polyurethane für die Textilveredlung ist ebenfalls näher behandelt. – Das vorliegende Werk ist sowohl für den auf dem Kunststoffgebiet wissenschaftlich als auch praktisch arbeitenden Chemiker von großem Wert und stellt die modernste Behandlung des Polyurethanegebietes dar. Die Ausstattung des Werkes ist vorzüglich und die zitierte Literatur bis auf den neuesten Stand berücksichtigt. Das Buch kann jedem, der sich über Polyurethane näher orientieren will, warm empfohlen werden. H. Hopff

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. IX: *Polyunsaturated Acids*, Part I. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. 157 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Edinburgh / New York / Toronto / Sydney / Paris / Braunschweig 1966. Broschiert 50 s. – Der IX. Band der bekannten Reihe «Fortschritte der Chemie der Fette und anderer Lipide» behandelt die Polyenfettsäuren und liegt als erster Teil vor mit Beiträgen von R. T. HOLMAN, O. S. PRIVETT und J. M. OSBOND. In einer Einleitung wird zur Nomenklatur Stellung genommen (Polyenfettsäuren, hochungesättigte Fettsäuren, essentielle Fettsäuren usw.) und auf die Vorsichtsmaßnahmen hingewiesen, die notwendigerweise bei Arbeiten mit solchen Verbindungen zu befolgen sind, um die sehr leichte Autoxydation, d. h. Zerstörung, zu vermeiden. Analyse und Charakterisierung sind Gegenstand des zweiten umfassenden Kapitels. PRIVETT behandelt Strukturbestimmungen mit Hilfe verschiedener Abbaumethoden und OSBOND Synthese natürlich vorkommender Polyenfettsäuren und Herstellung signierter ungesättigter Säuren (1^{14}C -Linolsäure, 1^{14}C -Arachidonsäure usw.). Das Buch darf als sehr willkommen bezeichnet werden, bringt es doch eine Übersicht eines erst in den letzten Jahren erschlossenen und zu biologischer Bedeutung gelangten Gebietes aus dem Bereich der Lipide. Eine eingehende Literaturliste, Tabellen und Illustrationen begleiten die einzelnen Kapitel. K. Bernhard

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 3. Von F. G. A. STONE und R. WEST. X + 478 Seiten. Academic Press, New York / London 1966. Gebunden \$ 17.50. – Der dritte Band der Reihe *Advances in Organometallic Chemistry* enthält fünf verschiedenartige Kapitel und wendet sich darin über weite Strecken ausschließlich an den Spezialisten. Von allgemeinem Interesse ist, neben einer kurzen Arbeit über die Struktur der in organisch-präparativer Hinsicht wichtigen Alkyl- bzw. Aryllithiumverbindungen (T. L. BROWN), vor allem das ausführliche Referat von T. ONAK über Carborane und Organoborhydride. Diese übersichtlich und verständlich aufgebaute Zusammenfassung berührt auch gewisse Aspekte der Arbeitsgebiete des Anorganikers wie des Organikers. Dabei wäre es vom Standpunkt des Organikers aus wünschenswert gewesen, wenn die neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Hydroborierungen ausführlicher behandelt worden wären. Für den metallorganisch tätigen Chemiker ist die Arbeit von M. L. MADDOX, S. L. STAFFORD und H. D. KAESZ über die Anwendung der NMR-Spektroskopie innerhalb seines Arbeitsgebietes von großem praktischem Nutzen. In übersichtlich dargestellten Tabellen (einschließlich Formelregister und Literaturverzeichnis) werden die NMR-Daten von etwa 400 metallorganischen Verbindungen angeführt. Bor-Silizium- und Phosphorverbindungen konnten dabei aus Platzgründen nicht berücksichtigt werden. Im weiteren enthält der Band eine lesenswerte Arbeit von T. A. MANUEL über Komplexe zwischen Lewis-Basen und Metallcarbonylen, wobei vor allem Komplexe der Elemente der Gruppen 5a, 6a, 7a und 8 des periodischen Systems besprochen werden, sowie eine Übersicht über das neuartige Gebiet der Chemie der metallorganischen Stickstoffverbindungen von Germanium, Zinn und Blei (Verfasser: J. G. A. LUIJTEN, F. RIJKENS und G. J. M. VAN DER KERK). H. Wehrli

Die Synthese Kohlenstoff-14-markierter organischer Verbindungen. Von MARIANNE BUBNER und L. S. SCHMIDT. XIV + 181 Seiten. Verlag Thieme, Leipzig 1966. Gebunden MDN 45,-. – Bei radioaktiven Synthesen müssen im Unterschied zu Arbeiten mit inaktiven Substanzen verschiedene Erfordernisse erfüllt werden. Bei der Herstellung markierter Verbindungen kommen daher spezielle Laboratoriumsmethoden zur Anwendung. Zu diesem Sachgebiet sind in diesem Jahr, außer dem vorliegenden Buch, bereits zwei Neuerscheinungen herausgekommen. Die eine widmet sich den Tritium-markierten Verbindungen, die andere dient als Nachschlagewerk für die in der Literatur beschriebenen markierten Verbindungen. Das vorliegende Buch bildet dazu eine Ergänzung, da es die praktischen Belange im C-14-

Syntheselabor behandelt. Im ersten, kurz gefaßten Kapitel werden die Grundlagen der Isotopenmethodik, die Bedeutung und Verwendung von C-14-markierten Verbindungen umrissen. Im zweiten Abschnitt wird eine Übersicht über die verschiedenen Darstellungsmethoden gegeben. Das dritte Kapitel ist den Laboreinrichtungen und den für radioaktive Synthesen benötigten Apparaten gewidmet. Die aufgeführten Zeichnungen können direkt als Unterlagen für Glasbläserarbeiten verwendet werden. Im letzten und größten Abschnitt werden Synthesevorschriften für eine große Zahl von Verbindungen aus den verschiedensten Substanzklassen gegeben. Die ausführliche Abfassung der Vorschriften, verbunden mit detaillierten Zeichnungen der Apparateaufbauten und Literaturangaben, wird in vielen Fällen zu Zeitersparnissen verhelfen. Das vorliegende Buch wird speziell für diejenigen, die sich in die Technik der Herstellung markierter Verbindungen einarbeiten wollen oder nur gelegentlich eine solche Arbeit auszuführen haben, eine wertvolle Hilfe sein. K. Schmid

Modern Surface Coatings. A Textbook of the Chemistry and Technology of Paints, Varnishes and Lacquers. Von P. NYLEN und E. SUNDERLAND. XIV + 750 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York / London 1965. Gebunden 147 s. – Ein Übersichtsbuch der klassischen Schule aus berufener Hand über die Anstrichstoffherstellung und Anwendung. Das Buch behandelt recht ausführlich die Rohstoffe der Lack- und Farbenindustrie, wie natürliche Öle, modifizierte Öle, Naturharze, Kunstharze, Pigmente und Verdünnern. Angeschlossen sind kurze Hinweise auf Applikationsverfahren und Unfallgefahr. – Die Ausrichtung auf die klassische Schule geht schon daraus hervor, daß für die natürlichen Öle, die modifizierten Öle und Naturharze aller Art 200 Seiten verwendet werden, wogegen den heute viel wichtigeren Kunstharzen nur 100 Seiten eingeräumt werden. Auch findet die heute so wichtige Prüfung der Anstrichstoffe in noch flüssigem Zustand wenig Raum. Gerade die heute immer wichtiger werdende Prüfung der inneren Struktur der noch flüssigen Anstrichstoffe, ohne diese verdünnen zu müssen, scheint den Autoren noch nicht die Bedeutung erreicht zu haben, um in das Buch aufgenommen werden zu müssen. – Recht breit sind die verschiedenen Typen der Anstriche behandelt, verbunden mit sehr interessanten grundsätzlichen Hinweisen zur Wahl der Rohstoffe zur Herstellung dieser verschiedenen Typen. – Die Applikationsmethoden werden kurz gestreift, ebenso die Technologie der Herstellung der Anstrichstoffe. – Das Buch ist flüssig geschrieben, so daß man bei der Lektüre immer gerne noch mehr aus den betreffenden Kapiteln erfahren hätte. Diesem Wunsche kommen die Verfasser dadurch etwas nach, daß sie jedem Kapitel ausführliche Literaturhinweise beifügen. – Ein Abschnitt über die Unfallgefahren beschließt das Buch, leider mit einem allzu kärglichen Hinweis von nur acht Zeilen auf die so überaus gefährlichen und überall auftretenden elektrostatischen Aufladungen. – Das Buch gibt dem Lackchemiker, der an ein Lackaufbauproblem neu herantreten muß, wertvolle Vororientierungen und Hinweise, wo er sich weiter informieren kann. K. M. Oesterle

Transition Metal Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 350 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden \$ 14.75. – Die vor einem Jahr begonnene Serie, von der bisher drei Bände erschienen sind, setzt sich zum Ziel, die Chemie der Übergangselemente durch eine größere Anzahl von Kurzmonographien zu beschreiben. Der vorliegende zweite Band enthält Beiträge zur Reaktivität von koordinativ gebundenen Liganden, zur Bedeutung und Rolle von Metallionen in Enzymen und zur optischen Aktivität. Das erste, von J. P. COLLMAN verfaßte Kapitel behandelt vor allem die präparativen Aspekte eines Randgebietes der anorganischen Chemie, das über das akademische Interesse hinaus zu bedeutenden technischen Anwendungen geführt hat. Die Bindung eines organischen Liganden an ein zentrales Metall bewirkt in vielen Fällen eine grundlegende Änderung der Elektronenstruktur der Ligandengruppe und kann daher zu einer wesentlichen Steigerung bestimmter Reaktions-tendenzen führen. Imponierende Beispiele von großer technischer Bedeutung hierfür sind die ZIEGLER-NATTA-Olefin-Polymerisation und die WACKER-Olefin-Oxydation. Besonders drastische und überraschende stereochemische Effekte ergeben sich in Chelaten. Da die Koordinationssphäre des Metallzentrums vermöge seiner Elektronenstruktur stereochemisch vorgeprägt ist, können auf diese Weise durch Erniedrigung der Reaktionsentropie Synthesen begünstigt werden, die man treffend als Template-Reaktionen bezeichnet hat. – Die nach dem Typus der koordinativen Bindung und nach dem Mechanismus geordneten zahlreichen Reaktionsbeispiele erlauben einen guten Überblick über einen äußerst aktuellen Zweig der Koordina-

tionschemie. Der zweite, von A. E. DENNARD und R. J. P. WILLIAMS verfaßte Beitrag befaßt sich mit der Wirkung von Fremdmetallionen der 3d-Übergangsperiode auf hydrolytische Metallenzyme, wie Esterasen, Peptidasen und Kohlensäureanhydratase, deren Wirkungsmechanismus hierbei ausführlich diskutiert wird. Das sehr umfangreiche Schlußkapitel von A. D. LIEHR ist eine theoretisch anspruchsvolle Abhandlung der optischen Aktivität von Koordinationsverbindungen. S. Fallab

Transition Metall Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 359 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden \$ 15.75. – Der dritte Band der wesentlich theoretisch orientierten Serie enthält 5 Kurzmonographien aus der Chemie der Übergangsmetalle: 1. Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen. 2. Komplexgleichgewichte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. 3. Elektronenspinresonanz von Übergangsmetallkomplexen. 4. Fluoreszenz bei seltenen Erden. 5. Konformationsanalyse von Chelaten. Im ersten Kapitel über Metallorganische Verbindungen kommt ein Randgebiet der anorganischen Chemie zur Sprache, das sich seit der Entdeckung von Ferrocen im Jahre 1951 bedeutend entwickelt hat. Der Autor, D. A. BROWN, beschränkt die Systematik auf eine ganz knappe Übersicht über die wichtigsten Verbindungstypen und legt das Hauptgewicht auf die elektronentheoretische Deutung der Struktur mit Hilfe der Molekülorbitalmethode. Ausführlich werden Korrelation zwischen Theorie und den physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie der optischen Spektren, des magnetischen Verhaltens der Elektronenspinresonanz und der Kernspinresonanz und schließlich der chemischen Reaktivität, besprochen. Im Schlußabschnitt wird am Beispiel einer Chrom-Benzol-Verbindung die MO-Berechnung im einzelnen demonstriert. Das zweite, von L. I. KATZIN verfaßte Kapitel ist ein kurzer Aufsatz über Komplexgleichgewichte in organischen Lösungsmitteln. Anhand einer Betrachtung der bei diesen Systemen auftretenden thermodynamischen Größen versucht der Autor die Mannigfaltigkeit der in festen Salzen und in gelösten komplexen Salzpartikeln herrschenden Bindungskräfte aufzuzeigen. Die Studie zwingt zu einer Revision des älteren Bildes reiner elektrostatischer Interaktionen. Die Untersuchung der ESR-Spektren von Übergangsmetallverbindungen beginnt mit einer längeren theoretischen Einführung, die fundamentale Kenntnisse der Quantenchemie bereits voraussetzt. Der Autor, B. R. MCGARVEY, behandelt zunächst die Komplexverbindungen auf der Grundlage des einfacheren Kristallfeldmodells. Erst in einem späteren Abschnitt, in dem die Theorie mit den experimentellen Spektren und deren Analyse konfrontiert wird, kommt die etwas raffiniertere Ligandfeld-MO-Theorie zur Sprache, die erst eine Berücksichtigung der Interaktion der Ligandelekttronen möglich macht. Das Kapitel schließt mit einer ausführlichen Übersicht über die bisherigen Resultate. Das vierte von G. E. PETERSON verfaßte Kapitel ist eine Studie der Fluoreszenzverweilzeiten bei Verbindungen der seltenen Erden. Nach kurzer Darlegung der theoretischen Aspekte geht der Autor vor allem auf die apparative Seite des Gebietes ein. Experimentelle Resultate konzentrieren sich auf Verbindungen von Terbium, Neodym und Europium. Den Schluß des reichhaltigen Bandes bildet ein kurzer Aufsatz über Konformationsanalyse an kinetisch stabilen Kobalt (III)-Chelaten. Die Untersuchungen stützen sich methodisch vor allem auf NMR-Spektroskopie und Zirkulardichroismus. Es handelt sich, wie der Autor, A. M. SARGESON, selbst schließt, um einen im wesentlichen noch unerforschten Zweig der Koordinationschemie. S. Fallab

Grundlagen zur Lackelektrophorese. Von K. WEIGEL. 278 Seiten. Holzverlag, Mering 1966. Gebunden DM 48.–. – Der Titel dieses Buches deutet auf eine lobenswerte Absicht hin: die Grundlagen der Lackelektrophorese zusammenzustellen und zu klären. Bei Durchsicht des Buches bemerkt man aber, daß die eigentlich für die Lackelektrophorese maßgebenden Vorgänge relativ kurz behandelt werden, dafür um so eingehender Ausschnitte aus der Thermodynamik, aus Molekül- und Atombau, aus der allgemeinen Elektrizitätslehre, aus der Theorie der dielektrischen Erscheinungen usw. So wird auf das Zustandekommen und den Aufbau der für die Lackelektrophorese so überaus wichtigen elektrokinetischen Doppelschicht (Helmholtz-Schicht, Sternschicht-Schicht, Gouy-Schicht usw. werden nicht erwähnt) nicht eingegangen, ebensowenig werden die praktische, überaus brauchbare COHENSCHE Regel oder die Gedankengänge von ALTY berührt. Auch die Erscheinungen vor und am Abscheidungsobjekt werden nur sehr kurz untersucht. – Man beginnt stutzig zu werden, wenn man z. B. (Seite 32) das Ohmsche Gesetz in der Form $I = \frac{R_a + R_i}{E}$, d. h. Strom = $\frac{\text{Widerstand}}{\text{Spannung}}$, vorfindet, oder bei der Besprechung des sicher nicht zum unbedingten Wissen über

Elektrophorese gehörende Debye-Clausius-Mosotti-Gesetzes von «Polarisierbarkeit der Elektronen» und «Polarisierbarkeit der Atomkerne» (Seite 163) liest – oder wenn z. B. bei der Besprechung der Henry-Overbeck-Beziehung über die Beweglichkeit dielektrischer Teilchen in wässrigem Medium plötzlich Faktoren auftauchen und erläutert werden, die weder in der Formel noch in der Erläuterung vorkommen. Man erhält den Eindruck, als ob im theoretischen Teil des Buches vieles aus einem Literaturresevoir entnommen und teilweise kritiklos zusammengestellt worden ist. Die Anführung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit einmal als q (Seite 15), einmal als κ (Seite 152), je nach Literaturquelle, bestätigt diese Auffassung. – Die angeführte Dokumentation der Literatur ist dürftig und inkonsequent. So wundert man sich, daß die Arbeit von BLUM und VINAL über Spannungsverluste im Elektrophoresebad ausführlich mit der Literaturstelle zitiert worden ist (Seite 27), dagegen bei den viel wichtigeren grundlegenden Arbeiten von POISSON, DEBYE, HÜCKEL u. a. nur die Namen der Forscher, nicht aber die Literatur angeführt worden ist. – Druck und Anordnung sind ungenügend, mit Fehlern durchsetzt und anscheinend nicht gründlich korrigiert worden. So ist die Darstellung von Exponentialausdrücken (Seite 244) unklar, und auf Seite 155 findet man im gleichen Ausdruck für ein und dieselbe Größe die Dimensionen

$$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ und } \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{+2}!$$

Gut brauchbar sind vom 277 Seiten umfassenden Buch die letzten 30 Seiten über Erfahrungen aus der Praxis der elektrophoretischen Lackabscheidung. – Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Buch weniger dem gesteckten Ziel der Klärung und Sicherung des Wissens über die Grundlagen der Lackelektrophorese nahekommt, als daß es vielmehr dem mit sicherem Wissen ausgestatteten kritischen Fachmann viele Hinweise gibt, was alles an theoretischem Wissen mit der Lackelektrophorese in Verbindung gebracht werden könnte. K. M. Oesterle

On Physical Adsorption. Von S. ROSS und J. P. OLIVIER. XXVI + 401 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 113 s. – Dieses Buch, welches sich hauptsächlich an Oberflächenchemiker und -physiker wendet, stellt im wesentlichen Zusammenfassung und Ergebnisse der Methoden der Autoren dar. Heute gebräuchliche Theorien werden kaum diskutiert und auch nicht in Zusammenhang mit dem ROSS-OLIVIERschen «Approach» gebracht, der sich bislang auf (Monoschicht-) Gasadsorption an Festkörpergrenzflächen beschränkt. In dieser Hinsicht ist das Werk sicher als monolithische Präsentation anzusehen, aber es ist fraglich, ob dies zu einer Weiterverbreitung der Ansichten der Autoren ausreichen wird. – Inhaltlich konzentriert sich die ROSS-OLIVIER-Methodik auf die zweidimensionale Gleichung von HILL/DE BOER/VAN DER WAALS und auf die einheitliche Darstellung der Adsorption mobiler Teilchen an Grenzflächen mit stochastischem, Gaußsich verteiltem Wechselwirkungspotential; z. B. wird eine (bisher u. W. nicht publizierte) Funktionstafel für den Bedeckungsgrad nach der zweidimensionalen Van-der-Waals-Gleichung gegeben. Die ersten Kapitel beschäftigen sich mit dem Problem der Phasenregel und der Klassifikation der Gasadsorptionserscheinungen, mit der spezifischen Experimentiertechnik (in ROSS-OLIVIERscher Version) und mit der Adsorptionswärme. Lesenswert sind vor allem die Versuche zur einheitlichen Darstellung (Kapitel IV und V) der mobilen Adsorption an (energetisch) heterogenen Grenzflächen, die u. E. den Wert des Buches ausmachen, sowie ein Abschnitt über die Natur des Adsorptionspotentials. Die Behandlung dieses wichtigen Problems ist zwar recht unvollständig, dennoch dürfte die Darstellung von ROSS-OLIVIER für viele Oberflächenchemiker eine nützliche Information bilden.

Hs. H. Günthard

Die Mineralien der Schweiz. Ein mineralogischer Führer. Von M. WEIBEL. 175 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1966. Gebunden Fr. 23.–. – Der vorliegende mineralogische Führer gibt dem Sammler wertvolle Hinweise und orientiert über die wichtigsten Mineralien der Schweiz in Wort und Bild (24 Tafeln mit 71 gut gelungenen Farbaufnahmen von charakteristischen Mineralien der Schweiz). Das erste Kapitel enthält Ausführungen über mineralbildende Vorgänge, alpine Klüfte, Mineralgesellschaften der Klüfte. Die wichtigsten Mineralvorkommen der Schweiz werden schematisch in folgende Klassen geordnet: alpine Kluftminerale, Mineralien der metamorphen Gesteine sowie Mineralien der Erzlagerstätten, in Pegmatiten und der Gipslagerstätten. Der Hinweis, die Erzvorkommen der Schweizer Alpen seien wirtschaftlich unbedeutend, wäre dahin zu ergänzen, daß unser Land nie mittels moderner geophysikalischer und chemischer Methoden systematisch auf nutzbare mi-

neralische Rohstoffe untersucht wurde. Unsere Kenntnisse beruhen daher in dieser Hinsicht wesentlich auf den Resultaten des letzten Jahrhunderts und sind deshalb in mancher Hinsicht unzureichend. Im zweiten Kapitel werden die einzelnen Mineralarten besprochen; vor allem Besonderheiten in Ausbildung, im chemischen Aufbau sind erwähnt sowie Einzelheiten über Vergesellschaftung und wichtige Fundorte. Das dritte Kapitel gibt einen regionalen Überblick über die verschiedenen Fundgebiete der Schweiz. Einige praktische Hinweise für Sammler und Museumsbesucher vermittelt das vierte Kapitel. Verschiedene Tabellen, Register der Mineralnamen und der Fundorte, zusammen mit 15 Karten, erleichtern die Orientierung über die einzelnen Mineralvorkommen. Vielleicht wird eine Neuaufgabe durch eine geologische Übersichtskarte der Schweiz bereichert. Das graphisch gut ausgestattete Werk kann jedem Mineralienfreund und solchen, die sich über die Mineralien der Schweiz orientieren möchten, sehr empfohlen werden.

Th. Hügi

Kristallchemie. Von J. ZEMANN. Sammlung Götschen, Band 1220/1220a. 144 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1966. Broschiert DM 5,80. – Die Kristallchemie im heutigen Sinne ist eine junge, um 1920 entstandene Wissenschaft, basierend auf der von LAUEschen Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen durch Kristalle. Kristallchemische Gesetzmäßigkeiten und Gedanken spielen heute mehr denn je für ganz verschiedene Wissensgebiete eine wichtige Rolle. Dies gilt bei weitem nicht für die Erdwissenschaften, sondern ebenso für die Chemie, Biochemie und weite Gebiete der Technologie, insbesondere für die Metallurgie, den Sektor Steine und Erden usw. Ein einleitender Abschnitt ist der Beschreibung von Kristallstrukturen gewidmet. Dadurch wird all denen die Lektüre dieses Götschen-Bandes erleichtert, die nicht völlig mit den kristallographischen Grundbegriffen vertraut sind. Tabellen orientieren über die 32 Kristallklassen, die Symmetrieelemente und die Symbole der 230 Raumgruppen. Eingehend wird der Begriff der Wirkungsradien erörtert. Die metallischen Wirkungsradien und die der Ionen sind in einer Tabelle des periodischen Systems enthalten. In besonderen Abschnitten werden die Mischkristalle, Polymorphie, Isomorphie sowie der Realbau der Kristalle besprochen. Von Interesse sind ferner die Hauptabschnitte über Anwendung der Elektrostatik auf Kristallchemie, Kristalle mit kovalenter und solche mit metallischer Bindung. Für den Chemiker sei gesagt, daß hier auch die Kristalle organischer Verbindungen zur Sprache kommen, in denen die Elektronenpaarbindung weit verbreitet ist, sowie die Kristallstrukturen metallischer Elemente und intermetallische Phasen. Es würde den Rahmen einer Einführung sprengen, die Kristallchemie aller Elemente zu behandeln. Eine geschickt getroffene Auswahl ist der Besprechung der kristallstrukturellen und kristallchemischen Eigenschaften von Silicaten, Hydroxiden und Hydraten sowie von Sulfiden gewidmet. Die zahlreichen Abbildungen, die vor allem Kristallstrukturen darstellen, wirken trotz der Kleinheit sehr anschaulich und klar. Der Leser findet in einem Literaturverzeichnis nützliche Hinweise für weitere Lektüre, wie Lehrbücher, Tabellenwerke und Handbücher. Die anregend geschriebene Kristallchemie werden alle mit viel Gewinn lesen, die sich in dieses interessante Gebiet einarbeiten möchten.

Th. Hügi

Akute Vergiftungen. Ratgeber für toxikologische Notfälle. Von R. LUDWIG und K. H. LOHS. 456 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1966. Gebunden MDN 21,20. – Ein Arzt und ein Chemiker haben in diesem Ratgeber für toxikologische Notfälle ihre Erfahrungen zusammengefaßt. Im ausführlichen Sachregister findet man einige tausend chemische Bezeichnungen, internationale chemische Kurznamen sowie Phantasienamen von Handelsprodukten. Diese Stoffe werden in etwa 150 Kapiteln systematisch behandelt; die einzelnen Kapitel wurden nach praktischen Gesichtspunkten wie Verwendung (z.B. Abbeizmittel, Badezusätze, Fensterreinigungsmittel usw.) und chemische Zusammensetzung (z.B. Blausäure und Cyanverbindungen, Ammoniumverbindungen, Atropin-Scopolamin und andere Parasympathikolytika) zusammengestellt. In allen Kapiteln wird das Vorkommen und die Verwendung der Substanz, des Wirkungsmechanismus, die Symptomatik und die Therapie der Vergiftungen in lexikalischer Kürze behandelt. – «Die Größenordnung der letalen Dosis wurde nur dann aufgenommen, wenn brauchbare Erfahrungen an Menschen vorlagen; von der Angabe tierexperimentell ermittelter Toxizitäten wurde bewußt abgesehen.» Dementsprechend ist in einem gegebenen Fall die wichtige Frage, ob eine harmlose toxische oder letale Menge eines Wirkstoffes eingenommen wurde, an Hand des vorliegenden Werkes schwer zu beantworten. Die Symptomatologie und Therapie wird konform zu bekannten toxikologischen Werken, wie z.B. BRUCSCH, COOPER, DEICHMANN und

GERARDE, MOESCHLIN und SOLLMANN, angegeben. Nach unserem Dafürhalten wird dabei die Anwendung von Analeptika allzustark betont. Abgesehen von Hinweisen auf Standardwerke enthält das Buch keine literarischen Angaben. Der westliche Toxikologe findet in diesem Buch eine Reihe von Präparatenspezialitäten der DDR und «des sozialistischen Auslandes» die ihm bis heute unbekannt waren. Da es aber, wie die Autoren erwähnen, «viele Spezialpräparate auch der DDR und des westlichen Auslandes» enthält, ist das Buch nicht nur in der DDR, sondern auch in den übrigen Ländern als nützlich zu bezeichnen. Es ist zu begrüßen, daß die Telefonnummern von mehreren toxikologischen Informationszentren erwähnt wurden.

F. Borbély

Kollagen. Von G. REICH. XII + 308 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1966. Gebunden MDN 48,80. – Der Autor bezeichnet sein Buch als eine Einführung in Methoden, Ergebnisse und Probleme der Kollagenforschung. Die mustergültige Darstellung führt dem Leser die biochemischen, medizinischen und industriellen Aspekte des Kollagens vor Augen. Der klare Aufbau der Monographie unterstützt die Absicht des Verfassers, den wissenschaftlich und technisch wichtigen und interessanten Eiweißkörper des Bindegewebes im lebenden Organismus von möglichst vielen Seiten zu beleuchten. In seinem Buch geht G. REICH aus vom Aufbau der Bindegewebe, vom Vorkommen und von den Merkmalen des Kollagens. Die drei folgenden Kapitel behandeln die Chemie, die Struktur und die physikalische Chemie des Kollagens. In weiteren drei Abschnitten geht der Verfasser auf die Biochemie und Biologie, die medizinische Seite des Kollagens und schließlich auf dessen industrielle Verwendung ein. Obschon der Leser durch das Inhaltsverzeichnis des kleinen Werkes auf die Reichhaltigkeit des gebotenen Stoffes vorbereitet ist, findet er darin noch viel mehr als das, was ihn der bescheidene Titel erwarten läßt. Sowohl die meisterhafte textliche Behandlung des weit-ausgedehnten Kollagenkomplexes als auch die zahlreichen bibliographischen Hinweise auf die zum großen Teil neuesten Publikationen (1260 Referenzen) verdienen hervorgehoben zu werden. Dem Buch von G. REICH ist die größte Verbreitung zu wünschen. Industriechemiker (Leder- und Gelatinefachleute), Biochemiker und Mediziner wissen dem Autor in gleichem Maße Dank.

H. Ammann

Advances in Protein Chemistry, Vol. 21. Herausgegeben von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. VIII + 451 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 16,75. – Der neueste Band dieser Fortschrittsreihe, welche allen Chemikern und Biochemikern bestens bekannt sein dürfte, umfaßt folgende vier Beiträge: 1. *Naturally occurring peptides* (von S. G. WALEY, Oxford). Darin wird ein Überblick über die 2 bis 20 Aminosäurereste aufweisenden Peptide, geordnet nach dem Ort ihres Vorkommens, gegeben. Auf den Einbezug der Peptidhormone wird indessen verzichtet, weil diese erst vor kurzem in Werken gleicher Zielsetzung ausführlich dargestellt worden sind. Um so eingehender befaßt sich der Autor dafür mit Glutathion (G-SH), dem im Tierreich ubiquitär vorkommenden Tripeptid, welches im Intermediärstoffwechsel – speziell von Erythrocyten und Augenlinse – als Redoxkörper eine bedeutende Rolle spielt. Lange Zeit galt Glutathion als «Unikum», weil keine chemisch verwandten Substanzen bekannt waren. Seit 1958 wurde indessen eine ganze Reihe analoger Peptide aufgefunden, so z.B. eine zu Glutathion homomorphe Verbindung ($-\text{CH}_3$ anstelle von $-\text{SH}$), wegen ihres Vorkommens in der Augenlinse vom Autor, dem Entdecker, «Ophthalmic acid» genannt; ferner deren homologe Verbindung, enthaltend Alanin, anstelle von Glycin («Norophthalmic acid»). Weitere, erst vor kurzem in ihrer Struktur aufgeklärte Derivate von G-SH sind: s-Sulfogluthation, das aus Linse bzw. Darmschleimhaut isolierte Thiosulfat-Analogon und das im Pflanzenreich weit verbreitete Homogluthation. Aus biologischem Material konnten bis jetzt zwei Dutzend weitere γ -Glutamyl-tripeptide isoliert werden. Schließlich wird in diesem Artikel ein systematischer Überblick über die Oligopeptide bakteriellen Ursprungs (Antibiotika!) gegeben. – 2. *Cytochrome C* (von E. MARCOLIASH, North Chicago, und A. SCHEJTER, Tel Aviv). Nach einer kurzen historischen Einführung in die bewegte Vergangenheit der Histamine geben die Autoren einen eher knapp gefaßten, aber vorzüglich dokumentierten Überblick über Eigenschaften, Struktur und Funktion dieses Atmungspigmentes. Diesem wird heute von verschiedener Seite größtes Interesse entgegengebracht, weil dessen Primärstruktur (ein Peptidfaden mit etwa 100 Aminosäureresten) im Falle von gegen 30 verschiedenen Spezies – inkl. Mensch und Hefe – bekannt ist. Dies erlaubt einerseits chemische Untersuchungen – z.B. über die Beziehungen zwischen Valenz ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$) und Konformationsänderungen. Andererseits stützt sich die neue Arbeitsrichtung

der Paläogenetik vor allem auf Sequenzunterschiede, welche beim Vergleich der Cytochrom-Typen verschiedener Herkunft in den mutierbaren Bereichen beobachtet worden sind. Gestützt auf derartige Vergleiche haben die Autoren den Zeitbedarf, welcher im Lauf der Evolution zur erfolgreichen Retention einer einzigen Mutation durchschnittlich benötigt worden ist, zu etwa 26 Millionen Jahren errechnet (= unit evolutionary period). – 3. *Hydrogen exchange in proteins* (AASE HVIDT und S. O. NIELSEN, Kopenhagen). Das Prinzip des Wasserstoff- bzw. Deuterium-Austausches an Aminosäureresten ist von der ersterwähnten Autorin vor 12 Jahren – in Zusammenarbeit mit LINDERSTRÖM-LANG – zum Studium der Konformation von Insulin erstmals angewandt worden. Seither hat dieses Verfahren, welches bei nativen Proteinen zwischen «exposed» und «buried» Aminosäureresten zu unterscheiden gestattet, eine vielfältige Anwendung erfahren. – 4. *Selenium derivatives in proteins* (J. JAUREGUI-ADELL, zur Zeit Tübingen). Die recht beschränkten Kenntnisse über die Biochemie der Organo-Selen-Verbindungen sind vor allem durch ihre Analogie zu den entsprechenden Schwefelverbindungen (z.B. Se-Cystathionin, Se-Methionin) gekennzeichnet. Trotz ihrer Toxizität gibt es Anhaltspunkte dafür, daß Selen ein lebenswichtiges Spurelement sein könnte. – Wie üblich sind alle Beiträge gut illustriert und mit einer umfangreichen Bibliographie versehen. H. Aebi

Programmed Temperature Gas Chromatography. Von W. E. HARRIS und H. W. HABGOOD. XVI + 305 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 83 s. – Es wird in diesem Werk jener Spezialfall der Gaschromatographie erschöpfend behandelt, in welchem die Temperatur des Trennsystems («Kolonnen») nicht konstant gehalten wird (isothermer Betrieb), sondern während der Trennung nach einem Programm als Funktion der Zeit ändert (Programmed Temperature Gas Chromatography, PTGC). Eine Rechtfertigung für die Beschreibung dieses Spezialfalles in Form eines Buches dürfte darin liegen, daß bis 1964 in weit über 300 Veröffentlichungen wesentliche Beiträge aus diesem Arbeitsgebiet zu finden sind. Das Buch ist einerseits von einem mehr analytisch (W. E. HARRIS) und andererseits von einem mehr physikalisch (H. W. HABGOOD) orientierten Chemiker geschrieben worden, wobei offensichtlich der Physikochemiker etwas mehr zum Zuge kam. Auf etwa 170 Seiten werden die theoretischen Grundlagen der Beeinflussung gaschromatographischer Systeme durch die Temperatur behandelt. Die Einleitung ist derart gestaltet worden, daß auch ein gaschromatographisch nicht speziell vorgebildeter Leser den ausführlichen Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen der Temperatur und den Retentionsdaten sowie dem Trennvermögen folgen kann. Die instrumentellen Gegebenheiten sowie einige ausgewählte praktische Anwendungen werden auf etwas mehr als 100 Seiten beschrieben. Der Praktiker kann darin unter anderem wertvolle Angaben im Hinblick auf die Veröffentlichung von Daten finden. – Leider ist die Literatur nur bis 1965 berücksichtigt worden. Das Werk ist eine umfassende, sehr übersichtliche Darstellung des Einflusses des Parameters Temperatur in der Gaschromatographie. Für jene, die sich mit temperaturprogrammierter Gaschromatographie auseinanderzusetzen haben, wird diese Lektüre unumgänglich sein. Sie ist jedoch auch für die übrigen auf dem Gebiet der Gaschromatographie Tätigen sehr empfehlenswert. W. Simon

Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Von N. N. WOROSCHOW. XVI + 1059 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1966. Gebunden DM 135,-. – Ein Werk über die Grundlagen der Synthesen von Zwischenprodukten und Farbstoffen ist sehr zu begrüßen, existiert doch neben einigen Artikeln in Enzyklopädiën gegenwärtig kein neueres Werk in deutscher Sprache, welches dieses Gebiet zusammenfassend behandelt. Das vorliegende Buch von WOROSCHOW wurde aus dem Russischen übersetzt und konnte, wie im Vorwort vermerkt ist, «bedingt durch eine Kette von Umständen, erst nach jahrelanger Verspätung endlich in deutscher Sprache erscheinen». Diese Verspätung ist ihm leider anzumerken. Die Bearbeiter der Übersetzung waren gezwungen, in Form von Fußnoten und Literaturergänzungen auf neuere Entwicklungen hinzuweisen. Das kann natürlich nur ein Nothelfer sein; so geht es nicht an, daß z. B. so wichtige neue Gebiete, wie Reaktivfarbstoffe oder oxydative Kupplung mit einem solchen Hinweis erledigt werden. An anderen Orten wiederum fehlen wichtige neuere Literaturstellen; beispielsweise dürften die Arbeiten von Z. ARNOLD in einer Anmerkung über neuere Anschauungen über den Reaktionsmechanismus der Vilsmeier-Synthese nicht fehlen. Auch treten bei den Literaturergänzungen Duplizitäten auf: Die Arbeit von WOODWARD und KATZ über den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion erscheint im gleichen Abschnitt (S. 974) in Form von zwei getrennt aufgeführten Zitaten, einmal auf

das Original, einmal auf das entsprechende Referat im Zentralblatt verweisend. Trotzdem sind gerade die rund 10000 Literaturzitate, darunter sehr viele russische, (das russische Original scheint die Literatur bis etwa 1954 zu berücksichtigen, die Ergänzungen in der Übersetzung gehen bis 1965) vielleicht der wertvollste Teil des gesamten Buches. Es beschreibt in 15 umfangreichen Kapiteln nach einer kurzen theoretischen Einleitung die Einführung von Substituenten in den aromatischen Kern, die Umwandlung von Substituenten am aromatischen Kern, sowie synthetische Reaktionen, die zu einer Veränderung des Kohlenstoffgerüsts führen. Die meisten Kapitel sind unterteilt in allgemeine Angaben, theoretische Betrachtungen, chemisch-technologische bzw. experimentelle Angaben sowie einen kurzen analytischen Abschnitt. Der theoretische Teil ist verständlicherweise häufig veraltet und enthält teilweise heute falsche Angaben. Auch hier bleibt es daher dem Leser überlassen, sich auf Grund der angegebenen Literaturergänzungen selbst ein Bild vom heutigen Stand der mechanistischen Anschauungen zu machen. – Zahlreiche tabellarische Formelzusammenstellungen über Synthesemöglichkeiten mit bestimmten Reaktionstypen erleichtern die Übersicht in den einzelnen Kapiteln. Das Werk ist kein Lehrbuch, sondern hat den Charakter eines Nachschlagewerkes. Und als solches ist es, trotz der angebrachten Kritik, sehr nützlich. Auch ist die Arbeit von Autor und Bearbeitern sehr zu anerkennen, denn die Sichtung und Zusammenstellung des umfangreichen Stoffs ist für den einzelnen eine fast unlösliche Aufgabe; Auslassungen sind daher verständlich. Ausstattung und Drucktechnik des Bandes sind sehr gut, sein Preis allerdings entsprechend hoch. O. A. Stamm

Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie. Von L. A. BLJUMENFELD, W. W. WOJEWODSKI und A. G. SEMJONOW. Technisch-physikalische Monographien, Band 19. 308 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1966. Gebunden MDN 55,-. – Das Buch verschafft einen Einblick in die bedeutende Arbeit, welche seit der Entdeckung von SAVITSKI (1944) durch die sowjetischen Forscher auf dem Gebiet der paramagnetischen Elektronenresonanz (PER oder EPR) geleistet wurde. Es stellt, wie dies die Autoren im Vorwort erwähnen, «eine gewisse Bilanz ihrer Tätigkeit» an der Hochschule von Novosibirsk dar. Das gilt insbesondere für den zweiten Teil, welcher sich mit dem eigentlichen Anliegen des Buches, der Anwendung der EPR auf chemische Probleme befaßt. Die hier beschriebenen Untersuchungen haben eine Vielfalt von chemischen und biologischen Prozessen zum Gegenstand, darunter der Elektronentransfer in Polymeren und Komplexen, die Radikal-Bildung und die Radikal-Rekombination bei der Radiolyse in fester Phase sowie die Reaktionen an der Oberfläche von Katalysatoren. Angesichts der Bedeutung der obigen Prozesse sind die Resultate dieser Untersuchungen von großem Interesse, auch wenn sie nur in seltenen Fällen eindeutige Schlußfolgerungen erlauben. – Der erste Teil des Buches, welcher die allgemeinen Grundlagen der EPR vermitteln soll, ist auf den Tätigkeitsbereich der Autoren abgestimmt. Dementsprechend werden die Kristallfelder und die Form der EPR-Linien exakt und systematisch behandelt, während man auf die theoretische Deutung der Hyperfeinstruktur nur flüchtig eingeht. Die in der Zusammenfassung (S. 110) gemachte Feststellung, daß – im Gegensatz zu paramagnetischen Ionen – «die Theorie der EPR-Spektren organischer freier Radikale sich erst im Anfangsstadium ihrer Entwicklung befindet», ist in ihrer Richtigkeit zu bezweifeln und kann nicht als Grund für die unbefriedigende Behandlung dieser Theorie hingenommen werden. – Die chemische Nomenklatur läßt einiges zu wünschen übrig. So wird beispielsweise für das Radikal Perinaphthenyl (neuerdings auch Phenalenyl genannt) der Name der diamagnetischen Ausgangsverbindung, des Perinaphthens gebraucht (S. 97 und 183). Außerdem sind die Ausdrücke, welche zur Erörterung elektronischer Effekte verwendet werden, nicht immer sehr glücklich gewählt. Wahrscheinlich treten hier die Schwierigkeiten der Übersetzung zutage. – Trotz obengenannter Mängel ist das Buch als eine wertvolle Ergänzung der bereits vorhandenen EPR-Monographien zu empfehlen. F. Gerson

Recueil de problèmes de chimie physique. Par J. BAREŠ, Č. ČERNÝ, V. FRIED et J. PICK. Collection Enseignement de la Chimie. 641 pages. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broché 48 F. – La Maison d'édition Gauthier-Villars vient de publier la première traduction de l'ouvrage intitulé «Recueil de problèmes de chimie physique» écrit d'une manière très didactique par une série d'auteurs tchèques J. BAREŠ, Č. ČERNÝ, V. FRIED et J. PICK. – Cet ouvrage est destiné avant tout aux étudiants poursuivant des études de chimie et de physique mais il pourra servir de manuel très précieux aux assistants et aux chargés de cours de Chimie physique. – En effet, l'essentiel de

l'enseignement de chimie physique est richement illustré par des nombreux exemples que l'on trouve tout au long des études de chimie. – L'ouvrage est divisé en onze parties: Atomistique et fondements de la mécanique quantique; Théorie cinétique des gaz; Gaz parfaits; Notions fondamentales de thermodynamique; Etats de la Matière, Equilibres physiques; Equilibres chimiques et troisième principe de la thermodynamique; Electrochimie; Cinétique de réaction; Interfaces et systèmes colloïdaux; Propriétés physiques et structure moléculaire. – A son tour, chacune de ces parties est subdivisée en plusieurs chapitres, par exemple: «Propriétés physiques et Structure moléculaire», comportant Règle de KOPF, Parachor, Réfraction moléculaire, Réfraction moléculaire-résonance, Moment dipolaire d'un gaz, Calcul du moment dipolaire à partir des constantes diélectriques de solutions, Pouvoir rotatoire, Loi de BEER, Détermination de la distance internucléaire à l'aide du spectre de rotation. – Les données numériques utilisées dans les solutions des exemples et des problèmes sont en général tirées de mémoires originaux cités dans la bibliographie. – Soulignons un excellent aspect de l'ouvrage, à savoir que l'étudiant peut trouver la réponse à chaque problème proposé à résoudre, ce qui lui permet de contrôler le travail. – Du plus, à la fin de l'ouvrage, figure toute une série de tables réunissant des données nécessaires en chimie physique. – Le nouvelle nomenclature est respectée pour la notation des grandeurs. – Nous pensons que tous les usagers de cet ouvrage trouveront dans ce recueil – un des rares dans ce genre écrit en langue française – un instrument précieux pour mieux assimiler cette connaissance de base de tout enseignement de chimie qu'est la chimie physique.

D. Janjic

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Die Kunststoff-Industrie der Schweiz. Band I: Firmenkundlicher Teil.* 6. Auflage. 288 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1967. Gebunden Fr. 32.-.
- Reaktionen der organischen Chemie.* Von H. KRAUCH und W. KUNZ. 3., völlig neu bearbeitete Auflage der *Namenreaktionen der organischen Chemie*. XXIV + 764 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 56.-.
- Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, Vol. 8. Von R. T. HOLMAN. XX + 434 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden £ 6.
- Die wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes.* Von H. MARTIN. XII + 696 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 68.-.
- Treatise on Analytical Chemistry, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 13. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XXII + 528 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 160 s.
- Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen.* Von E. L. ELIEL. Übersetzt und bearbeitet von A. LÜTTRINGHAUS und R. CRUSE. XVI + 594 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 68.-.
- Atomic-Absorption Spectrophotometry.* Von W. T. ELWELL und J. A. F. GIDLEY. 2., überarbeitete Auflage. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 6. XII + 139 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden 42 s.
- Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik.* Von H. FROMHERZ. 3., neu bearbeitete Auflage. XVI + 341 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 35.-.
- Statistik in der analytischen Chemie.* Von K. DOERFFEL. 211 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Plastikeinband MDN 21,50.
- Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. VI. Von H. B. JONASSEN und A. WEISSBERGER. 271 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London 1966. Gebunden 84 s.
- Molekulare Biologie des malignen Wachstums.* 17. Kolloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie, April 1966 in Mosbach/Baden. Bearbeitet von H. HOLZER und A. W. HOLLDOERF. VI + 295 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Steif geheftet DM 54.-.
- Les propergols.* Von P. HAGENMULLER. Collection Monographies de chimie minérale. 92 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1966. Broschiert 19 F.
- Reaktionen in und an festen Stoffen.* Von K. HAUFFE. 2., erweiterte Auflage. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band II. XII + 968 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 148.-.

- Theory of Automatic Control.* Von H. TAKAI. 315 Seiten. Iliffe Books, London 1966. Gebunden 75 s.
- Kingzett's Chemical Encyclopaedia. A Digest of Chemistry and its Industrial Applications.* Herausgegeben von D. H. HEY. 9. Auflage. XII + 1092 Seiten. Verlag Bailliers, Trindall & Cassel, London 1966. Gebunden £ 7 10 s.
- Studies on Chemical Structure and Reactivity.* Presented to Sir CHRISTOPHER INGOLD. Herausgegeben von J. H. RIDD. 290 Seiten. Methuen, London 1966. Gebunden 50 s.
- Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions. Vol. I: Compounds of Transition Metals.* 2nd Edition. Herausgegeben von M. DUB. XVIII + 828 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 98.-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lyofix CHN*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein modifiziertes Triazin-Formaldehyd-Vorkondensat in flüssiger Form. Es dient zur waschechten Fixierung von Appreturen oder Kalandereffekten sowie zur Erzielung von Quell-, Schrumpf- oder Knitterfestausrüstungen auf Cellulosetextilien. Zudem wird es für Griff- und Steifappreturen auf Synthese-, vornehmlich Polyamidfaserstoffen eingesetzt.

Das Produkt zeichnet sich aus durch seine handliche, dünnflüssige Form und ist gut mischbar mit Wasser von Raumtemperatur. Lagerbeständigkeit, Badstabilität sowie die Wasch- und Trockenreinigungsechtheit der erzielbaren Effekte sind vorzüglich. Zudem ist *Lyofix CHN* gut verträglich und deshalb kombinierbar mit anderen gebräuchlichen Appreturkomponenten.

Fungicid G ist ein hochwirksames Antimikrobikum mit einem breiten Spektrum gegen Pilze und Bakterien. Es dient verschiedenen Konservierungs- und Antimikrobika-Problemen, z. B. in der Textil-, Papier- oder Lederindustrie. Neben der bereits eingeführten pastenartigen Handelsform (*Fungicid G Teig*) liegt nunmehr eine feste, leicht handliche, staubarme Aufmachung (*Fungicid G Granulat*) vor, die den doppelten Gehalt an Wirksubstanz aufweist.

Alizarinechtgrün GN ist ein neuer Säurefarbstoff der CIBA und eignet sich insbesondere für das Färben von Polyamid-6,6 und Polyamid-6 in allen Aufmachungsformen sowie für Polyamid-Cellulose-Mischungen, ist aber auch für das Färben von Wolle, Halbwolle und Naturseide einsetzbar. Alizarinechtgrün GN läßt sich auch mit anderen Farbstoffen aus der Benzylecht- und Alizarinecht-Reihe kombinieren. – Alizarinechtgrün GN ist zur Erzielung von lebhaften Grüntönen eine interessante Ergänzung zum ® *Tectilon*-Sortiment.

Eigenschaften auf Polyamidmaterialien: Gutes Aufbauvermögen. – Keine Blockierungstendenz. – Optimales Decken der materialbedingten Streifigkeit mit Egalisierungsmittel PAW. – Gute Lichtechtheit. – Gute Naßeichtheiten, gegebenenfalls mit ® *Cibatex-PA*-Nachbehandlung. – Geeignet für Polyamid-Viscose- oder Polyamid-Baumwolle-Mischungen mit guter Reserve des Cellulosefaser-Anteiles.

® Registrierte Marke.

Errata

Im Aufsatz «Alfred Werner, Begründer der Koordinationslehre», in *Chimia* 20 (1966) wurde im letzten Abschnitt Seite 418 aufgrund einer falschen Information aus der Biographie von GEORGE B. KAUFFMAN, *Alfred Werner, Founder of Coordination Chemistry*, 1966, mitgeteilt: «Er war mit einer Pfarrerstochter verheiratet.» Der wahre Sachverhalt hat sich leider erst nachträglich bei der Überprüfung dieser Angabe ergeben: Die Frau von Professor Werner war die Tochter des Zürcher Ingenieurs Ernst Albert Giesker.

E. Rey

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie II

Die erste Folge dieser Reihe erschien im Heft 1/1967 der *Chimia*

Neutron Activation Analysis

By H. J. M. BOWEN

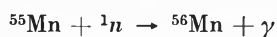
Department of Chemistry, University of Reading (England)

Summary

Activation analysis is a technique of elementary analysis in which samples are exposed to a high flux of neutrons, and the radioactivity induced in selected elements is compared with that produced in known standards. It has the following advantages: (1) wide applicability, (2) sensitivities ranging from 10^{-6} to 10^{-14} g, (3) absence of reagent contamination, (4) built-in checks on reliability, (5) possibility of determining individual isotopes, (6) reasonable cost. Its disadvantages include: (1) It is only a method of elementary analysis. (2) It needs a source of neutrons. (3) It is inapplicable to most of the lighter elements which activate to nuclides of short half-life.

Current trends in activation analysis include automation of techniques and the development of laboratory neutron sources. Applications are doubling every 3.3 years, notably in the fields of semi-conductor research, metallurgy, geochemistry, cosmochemistry and inorganic biochemistry.

Activation analysis is a technique of elementary analysis which makes use of one of the nuclear reactions by which elements are synthesised in the interior of stars. It involves exposing samples to a high flux of neutrons, for example in an atomic reactor. Any nuclide can capture a neutron by the (n, γ) process, e.g.



If the nuclide formed is radioactive, it can be separated chemically or physically and its radioactivity measured. For example, in the case of manganese, the nuclide ^{56}Mn emits beta and gamma rays and has a half-life of 2.6 hours. The gamma-rays from ^{56}Mn may be physically isolated by using a gamma-spectrometer, which sorts out gamma-rays according to their energy. Alternatively the radiomanganese can be chemically separated from all other induced activities, and its beta or gamma radiation can then be counted.

Advantages and disadvantages

Activation analysis has a number of advantages which make it outstanding if not unique among techniques of analysis. These are listed and discussed below, together with the corresponding disadvantages:

1. The technique is applicable to 75 of the 81 stable elements. It cannot be used for B, Be, C, H, He, and Li, because these elements are activated to very short-lived or very long-lived nuclides. Certain other elements, namely Al, Cl, F, I, Mg, N, Nb, Ne, O, Rh, Ti and V, yield nuclides with half-lives of less than 1 hour on neutron irradiation, and so can only be determined near a source of neutrons.

2. The sensitivity of the technique is generally in the submicrogram region. The amount of radioactivity produced in any nuclide depends on its cross-section, abundance and atomic weight as well as on the flux and energy of neutrons available: these factors are usually fixed. The radioactivity produced may conveniently be adjusted by varying the activation period, and the delay between activation and counting. In practice, good results are obtained by setting the activation period equal to the half-life of the nuclide of interest. There is a simple formula which can be used calculate the approximate activity induced in any nuclide, which is:

Specific activity

$$= 0.62 \Phi \sigma f A^{-1} (0.5)^{t'/t_{1/2}} [1 - (0.5)^{t/t_{1/2}}] \text{ dis sec}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

where Φ is the neutron flux in $\text{n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$

σ is the cross section of the nuclide in barns

f is the fractional abundance of the nuclide

A is the atomic weight of the nuclide

t is the activation period

t' is the time between activation and counting

$t_{1/2}$ is the half life of the nuclide

On applying this formula to the case of manganese, using a flux of 10^{14} neutrons $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ and setting $t = t' = t_{1/2}$, one finds a specific activity of 3.7×10^{12} dis $\text{sec}^{-1} \text{ g}^{-1}$, which implies that 10^{-14} g of manganese should be detectable. The sensitivity is not as good as this for most other elements, but even so it is usually better than all other techniques in many cases.

3. Reagent contamination is no problem in activation analysis, since only radioactive contaminants can affect the result. This is a big advantage over wet chemical techniques, where large volumes of acids are needed to dissolve samples.

4. There are several independent nuclear parameters which can be measured to check whether an analysis has been correctly performed. For example, the half-life, beta spectrum and gamma spectrum of the separated nuclide can be compared with known standards to ensure that the right nuclide is in fact being counted. Few other techniques have a built-in check of this kind to ensure that no systematic errors occur.

5. The method can be used to determine individual isotopes, and in a few cases competes with mass spectrometry in precision. For example, it can be used to determine both ^{235}U and ^{238}U in a sample of uranium.

6. Apart from the activation process, activation analysis can be carried out in an ordinary laboratory provided fume hoods, rubber gloves and a few lead bricks are available. Only rarely does an activated sample constitute a radiation hazard, as for example does activated sea water. Provided that the usual precautions are taken with regard to spillage, ingestion and waste disposal, the modifications required to carry out activation analysis in an ordinary laboratory are simple and inexpensive.

Counting equipment is the most expensive item required, but where radiochemistry is employed this need cost no more than other analytical instruments such as spectrophotometers. Simple equipment, suitable for counting beta and gamma radiation, might cost between 5000 and 10000 Swiss Francs. Sophisticated automatic equipment capable of plotting gamma spectra would cost at least ten times this sum, but is not essential for small analytical laboratories.

Few laboratories can afford to buy a reactor (costing at least 1 million Swiss Francs) or a neutron generator solely for activation analysis. But reactors are now working all over the world, and space in them can be hired at reasonable terms. It has been said that no part of the world is more than four hours flying time from a reactor, and operators of experimental reactors will often allow experimenters to carry out activation analyses with short-lived nuclides in adjacent laboratories.

Three disadvantages of activation analysis—the short-lived nuclides of some elements, radiation hazards, and proximity to reactors—have already been mentioned. The biggest disadvantage is the inherent one that the technique is only a method of elementary analysis, and gives no information on how the elements are chemically combined. For example, activation has been used to determine iodine in blood, but it does not distinguish between free iodide ions, iodinated amino-acids and thyroglobulin, or iodine bound to protein. The precision of the technique is less than $\pm 10\%$ and usually less than $\pm 5\%$, which is adequate for most applications.

Discussion of technique

An actual analysis can be divided into five stages as follows:

1. Collection of sample and preparation of standard.
2. Canning for activation.
3. Activation by neutrons.
4. Radiochemical separation.
5. Determination of radioactivity.

Stage 4. can sometimes be eliminated.

Collection of sample

It is obvious that samples should be handled as little as possible and that operations such as grinding or sieving should be avoided. Drying in a dust-free atmosphere may be carried out to save reactor space, which is expensive. Samples should be handled with plastic instruments, and if necessary their surfaces should be etched with suitable acids after activation to remove surface contamination. Activation analysis can determine traces of contaminants which could not be detected by any other known method.

Preparation of standards

Standards are best prepared by weight. An aqueous solution containing an accurately known concentration of the element sought should be freshly made up; 50 mg l^{-1} is a convenient concentration. About 1 drop of this solution is then weighed into a clean container, which may then be sealed or the water evaporated prior to sealing. The containers used for samples and standards should be the same to avoid the possibility of different neutron absorption.

Canning for activation

The three commonly used canning materials are aluminium, silica and polyethylene. Aluminium foil can be folded or formed into many shapes and is resistant to high neutron fluxes and high temperatures. It activates to give 2.3 minute ^{28}Al and 15 hour ^{24}Na , which are strong gamma-emitters, so that it is unsuitable for short irradiations. Silica containers are readily sealed, and are also resistant to high neutron fluxes and high temperatures. They activate to give 2.6 hour ^{31}Si which is a beta-emitter but has no gamma ray. Silica is the purest and best canning material for long irradiations, but is rather bulky. Polyethylene can be obtained even purer, and is the ideal canning material for short irradiations. It is, however, melted by temperatures exceeding 108°C and rendered brittle by exposure to more than 2×10^{17} neutrons cm^{-2} .

Activation by neutrons

Most applications use reactor neutrons, and while these have a range of energies the thermal neutrons, that is, those with energies around 0.025 eV, are the most effective in activation. Large reactors have neutron

fluxes ranging from 10^{12} to 10^{15} neutrons $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$, and even higher fluxes can be obtained for periods of a few milliseconds in pulsed reactors. Reactor temperatures vary considerably, and should be measured if polyethylene containers are used. The flux gradient may be quite steep in small reactors, in which case cans should be spun during activation to ensure that all parts receive the same flux of neutrons.

The cross-sections of many nuclides have peaks at particular neutron energies. Ideally they should be activated by neutrons of these energies, but in practice this can only be achieved by reducing the neutron flux and hence the sensitivity. Neutrons can be produced at fluxes of up to 10^{11} neutrons $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ in laboratory neutron generators, though the volume receiving this flux is smaller than that available in reactors. These neutrons have an energy of 14 MeV and produce different nuclear reactions from thermal neutrons. If they are slowed down to thermal energies the flux is considerably reduced.

Minor hazards may arise when liquids are irradiated in sealed containers, as the gases liberated may create a high pressure.

Radiochemical separations

Radiochemistry is needed to obtain the maximum sensitivity from activation analysis. By adding known amounts of inactive carrier, and determining the amount of this recovered at the end of a separation scheme, the chemistry can be simplified. In the first place it can be carried out on the milligram scale instead of the sub-microgram scale, so that precipitates are easily seen. Secondly the chemistry need not be quantitative, which is a big advantage.

Techniques have been evolved to separate all the known elements in radiochemically pure states and these are applicable to all but the shortest lived nuclides. It is possible to carry out seven chemical steps in as little as one minute using specially designed apparatus. Several laboratories now have semi-automatic separation schemes, usually based on ion-exchange, which are able to separate about twenty different elements. Complete radiochemical separations are not always necessary if gamma spectrometry is used.

Determination of radioactivity

The final analysis is made by comparing the count-rates from a sample and standard which have been treated in the same way. Counting may be carried out using Geiger counters, Scintillation counters or solid state detectors. While some authors recommend the elimination of radiochemistry and its replacement by gamma spectrometry, this is a one-sided approach and every case should be taken on its merits. In practice it is rarely possible to determine more than 20 elements in a sample by gamma spectrometry alone, and this may

involve three irradiations for different periods of time. Pure beta-emitters such as ^{32}P and ^{35}S cannot be determined by this method. Gamma spectrometry is useful for determining one or a few elements in a large number of samples. Radiochemistry must be employed when a large number of elements are to be determined in one or relatively few samples.

Current trends in activation analysis

The most obvious current trends are the development of laboratory neutron sources and the automation of both physical and chemical techniques of separation. Laboratory neutron sources have been and are still being improved, but are still not competitive with reactor neutrons where the latter are available. The gamma spectrometers available today are greatly superior to those of five years ago, but they are also far more expensive, and their price may put off would-be users of the method. However, the stage has already been reached where analyses for some elements, for example sodium and chlorine, could be carried out entirely automatically at the rate of many thousands per week. Such analyses would involve a reactor, a gamma spectrometer and a computer, and despite the expense of these items the analyses could be done at a competitive cost.

Automation of radiochemical methods has been slower but is likely to prove rewarding. Unfortunately the fastest separation technique, gas chromatography, is not applicable to most elements which form involatile compounds.

Applications of activation analysis

Since its first application in 1936, the number of papers on activation analysis have doubled every 3.3 years, so the subject is growing fast. It is impossible to mention all the applications here.

The semi-conductor industry has greatly benefitted from activation analysis, which is able to determine otherwise undetectable traces of up to 60 elements in pure crystals of silicon, germanium etc. Unfortunately one impurity of great interest, boron, cannot be detected by neutron activation.

In metallurgy, activation has been used in prospecting for ores of rare metals, as well as in distinguishing closely related pairs of metals such as zirconium and hafnium, or niobium and tantalum. Especially noteworthy are the efforts of ALBERT and co-workers in determining the impurities in very pure samples of aluminium, iron and zirconium. These metals are suitable matrices for activation, since they themselves activate to either short-lived or long-lived nuclides giving rise to relatively small radiation hazards.

The fields of geochemistry and cosmochemistry have been revolutionised by the application of activation analysis during the last 15 years, and it is fair to say that

most of our knowledge of the abundances of the rare elements in meteorites and in the earth's crust has been revised during this period. The new data has supported novel theories concerning the origin of elements in stars.

Inorganic biochemistry has also been given a new lease of life by the technique, which is able to determine elements whose presence was previously only inferred. As yet, however, only one element has been proved to be essential to life as an indirect result of activation analysis.

Archaeologists are beginning to realise the potentialities of the technique, especially the non-destructive gamma spectrometry. Forensic scientists are also interested in sensitivity of activation for poisonous elements such as arsenic, and for determining barium and antimony in gunpowder stains. A bizarre development is the determination of five elements in man *in vivo*, using an extremely low flux of neutrons and a refined gamma spectrometer.

References

The literature of activation analysis is now rather bulky and only a few items in it can be mentioned here. The following books have been written recently on the subject.

- P. ALBERT, *L'analyse par radioactivation*, Gauthier-Villars (1964).
 H. J. M. BOWEN and D. GIBBONS, *Radioactivation Analysis*, Oxford University Press (1963).
 R. C. KOCH, *Activation Analysis Handbook*, Academic Press (1960).
 J. M. A. LENIHAN and S. J. THOMSON (Editors), *Activation Analysis, Principles and Applications*, Academic Press (1965).
 W. S. LYON, *Guide to Activation Analysis*, Van Nostrand (1964).
 W. SCHULZE and W. BOCK-WERTHMANN, *Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel*, Enke, Stuttgart 1961.
 D. TAYLOR, *Neutron Irradiation and Activation Analysis*, Newnes, London 1964.

In addition interested workers should consult two recent conference reports:

- D. COMAR (Editor), *L'analyse par radioactivation et ses Applications aux sciences biologiques*, Presses Universitaires de France, Paris 1964.
 R. E. WAINERDI *et al.* (Editors), *Modern Trends in Activation Analysis*, Texas A and M University, College Station, Texas 1966.

And a valuable bibliography of original papers:

- W. BOCK-WERTHMANN, AED Information Service, Reports:
 AED-C-14-01 (1961), AED-C-14-02 (1963), AED-C-14-03 (1964).

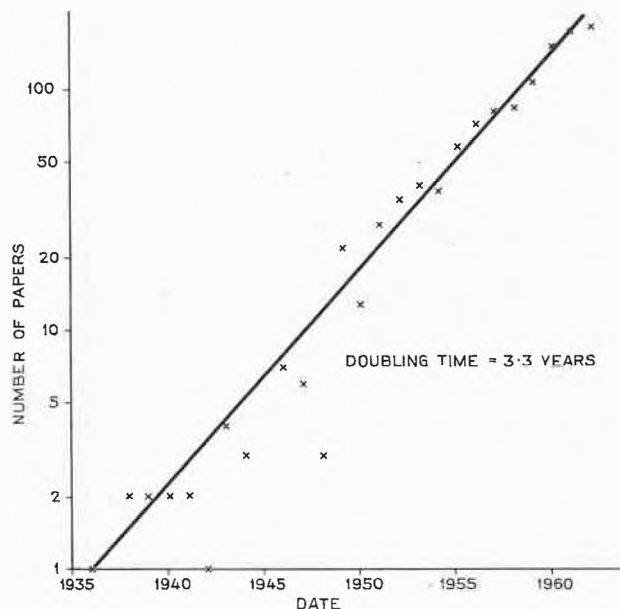


Fig. 1. Rate of increase of activation analysis literature

L'analyse par activation aux photons γ et particules chargées

Par PHILIPPE ALBERT

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique* du C.N.R.S., Vitry (France)

Summary

For some elements analysis by thermal neutron activation is impossible or at least not enough sensitive. For example boron, carbon, nitrogen and oxygen cannot be determined with high sensitivity (10^{-8}) by neutron activation.

In this article some results of a study of the possibilities in activation analysis with γ photons and charged particles are reported. The conditions for γn activation of oxygen, nitrogen and carbon in trace analysis are given and the possibilities of γ activation analysis for some other elements are discussed.

Attention is drawn to the interest of developing the charged particles activation analysis not only for gases (O, N, C) but also for boron, titanium, iron and a large number of other elements.

Finally a study on oxygen activation analysis in aluminium is reported as an example which may show one can proceed

to find the best conditions for a charged particles activation analysis in one particular material.

Introduction

L'analyse par activation dans les neutrons et la mesure de la radioactivité naturelle peuvent permettre le dosage très sensible de 84 éléments. Sur le diagramme de la fig. 1 on distingue les 3 catégories d'éléments:

* Ce travail est extrait en grande partie de la thèse de Mme M. DEYRIS et de recherches en collaboration avec MM. E. SCHWEIKERT et C. REVEL.

H	He
Li Be	B C N O F ⁷ Ne ⁷
Na ¹⁰ Mg ⁸	Al ⁹ Si ⁸ P ⁹ S ⁸ Cl ⁹ Ar ⁹
K ⁹ Ca ⁷ Sc ¹¹ Ti ⁸ V ¹¹ Cr ⁸ Mn ¹² Fe ⁷ Co ¹⁰ Ni ⁸ Cu ¹⁰ Zn ⁸ Ga ¹⁰ Ge ⁸ As ¹¹ Se ⁹ Br ¹⁰ Kr ⁸	
Rb ¹⁰ Sr ⁸ Y ¹⁰ Zr ⁷ Nb ⁹ Mo ⁹ Tc [*] Ru ⁹ Rh ¹¹ Pd ¹⁰ Ag ⁹ Cd ⁹ In ¹² Sn ⁹ Sb ¹⁰ Te ⁹ I ¹¹ Xe ⁸	
Cs ¹⁰ Ba ⁹ La ¹¹ Hf ¹⁰ Ta ¹⁰ W ¹¹ Re ¹¹ Os ¹⁰ Ir ¹² Pt ⁹ Au ¹³ Hg ¹⁰ Tl ⁸ Pb ⁶ Bi ⁸ Po [*] At [*] Rn [*]	
Fa [*] Ra [*] Ac [*]	
Ce ⁹ Pr ¹¹ Nd ⁹ Pm [*] Sm ¹² Eu ¹³ Gd ¹⁰ Tb ¹⁰ Dy ¹³ Ho ¹² Er ¹⁰ Tm ¹¹ Yb ¹¹ Lu ¹²	
Th ¹⁰ Pa [*] U ¹¹	

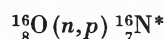
Fig. 1. Tableau des sensibilités de dosages par les réactions (n, γ) en neutrons thermiques

1) en caractères «italiques» les éléments [8] dont le dosage par réactions (n, γ) est pratiquement impossible à des concentrations inférieures à 10^{-6} (1 p.p.m.);

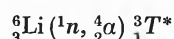
2) en caractères gras avec «astérisques» les éléments [9] dont la radioactivité *naturelle* est très grande et permet la détection à de très faibles concentrations;

3) pour tous les autres éléments les chiffres en «exposant» indiquent approximativement les sensibilités de dosage possibles par réactions (n, γ) dans un flux de 10^{13} neutrons thermiques par cm^2 et par seconde. Ainsi un exposant 6 signifie qu'il est possible de déceler 10^{-6} g de cet élément.

Bien entendu il est par exemple possible de doser quelques p.p.m. d'oxygène en irradiant 10 à 20 grammes de métal dans les neutrons de 14 MeV au flux maximal produit avec des cibles tritiées neuves en utilisant la réaction:



Il est aussi possible d'envisager le dosage du lithium par la réaction en neutrons thermiques:



Mais il faut aussi reconnaître que dans bien des cas pratiques on ne pourra pas obtenir les sensibilités «théoriques» de dosage par activation du fluor ($^{20}\text{F}^*$ a une période de 11 sec seulement), du Néon ($T = 38$ sec), de l'aluminium ($T = 2,3$ min), du magnésium ($T = 10$ min et $\sigma = 0,003$), du titane ($T = 5,8$ min et $\sigma = 0,007$) et du plomb ($T = 3,3$ h et $\sigma = 0,00025$).

Or certaines réactions nucléaires produites par les photons γ de hautes énergies et les particules chargées (p , d , T , ^3He , ^4He) permettent d'envisager des dosages très sensibles de: B, C, N, O, F, Ti, Fe, etc. par des radioisotopes de périodes convenables.

Nous rappellerons que dès 1938, SEABORG et LIVINGOOD¹ dosèrent 10^{-6} de gallium dans le fer par la réaction: $^{69}\text{Ga}(d,p)^{70}\text{Ga}^*$.

L'activation par les photons γ fut signalée pour la première fois en 1934 par CHADWICK et GOLDHABER².

L'emploi des photons γ de haute énergie pour l'analyse par activation de O, C, N en chimie fut proposé dès 1954 par BASILE, HURE, LEVEQUE et SCHUHL³.

A. Analyse par activation dans les photons γ de 15 A 30 MeV

En 1960 notre groupe de recherche au C.E.C.M. de Vitry (C.N.R.S.) en collaboration avec le groupe de ENGELMANN au S.R.M.P.C. de Saclay (C.E.A.) entreprirent une étude systématique des possibilités de dosages de traces d'oxygène, de carbone, d'azote et d'autres éléments par irradiation dans les photons γ de haute énergie produits par le freinage d'électrons de 18 à 28 MeV. Ces électrons étaient portés à ces énergies par un accélérateur linéaire, seul appareil qui peut produire des faisceaux d'électrons assez intenses pour obtenir les sensibilités de dosages désirées ($10^{-8} = 0,01$ p.p.m.).

L'analyse par activation dans les photons γ présente un triple intérêt.

a) *L'irradiation est souvent très sélective.* En effet par un choix convenable de l'énergie maximale des photons γ (énergie des électrons) on peut favoriser la production de réactions (γ, n) sur les éléments que l'on veut doser et leurs proches voisins. On obtiendra ainsi comme par les réactions (n, γ) des isotopes radioactifs des éléments à doser sans risques d'interférences par réactions nucléaires plus complexes sur les éléments voisins. Ainsi pour des photons γ de 10 MeV à 70 MeV⁴ les réactions les plus probables sont (γ, γ') et (γ, n) et les sections efficaces sont également les plus grandes comme le montrent les tableaux 1 et 2.

Tableau 1. $\sigma_{\gamma \text{ totale}} = \sigma_{\gamma \gamma'} + \sigma_{\gamma n} + \sigma_{\gamma p} + \sigma_{\gamma pn} + \sigma_{\gamma 2n} + \sigma_{\gamma o}$ pour $Z = 50$ en fonction de l'énergie des photons

Energie γ en MeV	5	10	20	30	70
σ en millibarns	0,5	1	120	20	10

Tableau 2. Probabilités relatives des différentes réactions produites par des photons γ de 10 à 70 MeV

σ_{γ}	$\sigma_{\gamma \gamma'}$	$\sigma_{\gamma n}$	$\sigma_{\gamma p}$	$\sigma_{\gamma a}$
100	10	90	0,1	0,0005

D'ailleurs NATHANS et HALPERN⁵ ont bien montré que les sections efficaces maximales des réactions (γ, n) sont obtenues pour des photons γ de 10 à 30 MeV, l'activation des éléments les plus légers (C, N, O) exigeant les plus grandes énergies.

³ R. BASILE, J. HURE, P. LEVEQUE et C. SCHUHL, C.R. Acad. Sci. 239 (1954) 422.

⁴ E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, Radiochemical Methods of Analysis, IAEA, Vienne 1965, p. 323.

⁵ R. NATHANS et J. HALPERN, Physic. Rev. 93 (1954) 437.

¹ G. T. SEABORG et J. J. LIVINGOOD, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 1784.

² J. CHADWICK et M. GOLDHABER, Nature 134 (1934) 237.

b) Les photons γ sont très pénétrants. Ce fait distingue très nettement l'analyse dans les photons γ des dosages par irradiation dans les particules chargées. Il en résulte notamment une beaucoup plus grande simplicité d'éta-lonnage et la possibilité d'irradier des quantités assez grande d'échantillons.

c) La possibilité de doser des éléments qui ne peuvent l'être par activation dans les neutrons. Ainsi on peut doser l'oxygène, le carbone, l'azote et le fluor notamment avec des sensibilités très grandes qui ne sont pas atteintes, même par irradiation dans les neutrons rapides.

I. Dosages de l'oxygène, du carbone et de l'azote

Nos premières expériences⁶ ont concerné l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène, du carbone et de l'azote. Les courbes de la fig. 2 montrent bien qu'il est

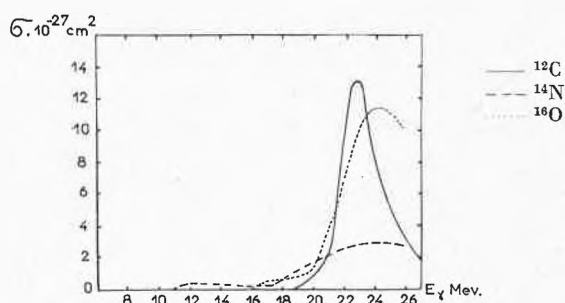


Fig. 2. Variation des sections efficaces des réactions (γ, n) sur l'oxygène, le carbone et l'azote pour des photons γ de 10 à 28 MeV

nécessaire, pour réaliser des dosages très sensibles d'irradier les échantillons dans des faisceaux de photons γ d'énergies maximales de 20 à 30 MeV.

Pour un courant moyen de 50 microampères d'électrons de 28 MeV les sensibilités expérimentales obtenues sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 p.p.m. pour le carbone et l'azote séparés respectivement par combustion en CO_2 et par distillation Kjeldahl de NH_3 .

Le dosage de l'oxygène n'a été effectué jusqu'ici que par mesure directe des paires de γ de 511 keV émis à 180° en coïncidence par $^{15}\text{O}^*$ (annihilation des β^+). Dans ces conditions la limite de sensibilité dépend essentiellement du matériau analysé. Ainsi dans le fer et le zirconium par exemple le dosage de faibles concentrations d'oxygène est impossible car il se forme du $^{53}\text{Fe}^*$ de 9 min de période et du $^{89}\text{Zr}^*$ de 4,4 min de période et tous les deux émetteurs β^+ . De même dans l'aluminium le dosage de moins de 50 p.p.m. d'oxygène n'est pas possible car l'activité de $^{27}\text{Mg}^*$ ($T = 9,5$ min $E_\gamma = 0,84$ MeV) empêche la détection des γ 511 KeV même en coïncidence. Ce radioisotope est produit selon la réaction $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}^*$ par les neutrons rapides créés par les réactions (γ, n) .

⁶ PH. ALBERT, CH. ENGELMANN, S. MAY et J. PETIT, C.R. Acad. Sci. 254 (1962) 119.

Nous noterons que S. MAY a pu montrer qu'il est possible de déceler 50 p.p.m. d'oxygène en analyse non destructive du graphite par irradiation à l'accélérateur linéaire de Saclay avec des photons γ d'énergie maximale inférieure à 18 MeV⁷.

ENGELMANN qui a étudié de nombreux dosages non destructifs de l'oxygène par la réaction (γ, n) a montré que la plus gênante interférence de période peut provenir du soufre par la réaction $^{32}\text{S}(\gamma, pn)^{30}\text{P}^*$ et du phosphore par la réaction $^{31}\text{P}(\gamma, n)^{30}\text{P}^*$ car le radioisotope produit a une période de 2,56 min^{8,9}.

Pour des énergies γ supérieures à 20,4 et 27,4 MeV¹⁰ les réactions $\text{Ne}(\gamma, an)^{15}\text{O}^*$ et $^{19}\text{F}(\gamma, tn)^{15}\text{O}^*$ pourraient donner une interférence nucléaire gênante^{10,11}.

ENGELMANN a montré au cours de ces récentes années passées qu'il peut doser l'oxygène en analyse non destructive dans le beryllium pur avec une sensibilité de 0,1 à 5 p.p.m. selon la pureté du métal et les conditions d'irradiation¹². Il peut également doser l'oxygène avec cette sensibilité dans le lithium, le bore, le calcium et le sodium suffisamment purs.

L'étude expérimentale des dosages de carbone et d'azote est actuellement poursuivie par notre groupe (G. REVEL et TH. CHAUDRON) et celui de CH. ENGELMANN (B. FRITZ, J. GOSSET). Pour ces éléments les séparations chimiques sont plus facilement réalisables car les périodes sont plus longues (20,5 min et 10 min). Les seules interférences nucléaires possibles pour des γ d'énergie inférieure à 29 MeV seraient dues à la réaction $^{16}\text{O}(\gamma, an)^{11}\text{C}^*$ dont le seuil est à 26 MeV¹⁰ et à la réaction $^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}^*$ dont le seuil est à 22,7 MeV^{10,11}.

Pour l'azote on doit penser à la réaction $^{16}\text{O}(\gamma, t)^{13}\text{N}^*$ de seuil 25 MeV^{10,11}.

Nous rappellerons que l'avantage essentiel de ces analyses par activation est de permettre l'élimination de toute interférence dans le dosage des impuretés adsorbées dans la couche superficielle des échantillons qui sont découpés après l'irradiation. Ce décapage n'est pas possible sans une perte de sensibilité inadmissible dans le cas du dosage aux neutrons rapides par la réaction $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}^*$ ($T_N = 7,35$ sec).

II. Possibilités générales d'analyse par activation dans les photons γ

L'activation dans les photons γ présente aussi un très grand intérêt pour le dosage de nombre d'autres éléments.

⁷ S. MAY, Rapport CEA, DPC, PCA, CCA 61, 136 SM/CL, 31 Octobre 1961.

⁸ CH. ENGELMANN, Thèse Paris, 9 Juin 1964; Rapport CEA 2559 (1964).

⁹ CH. ENGELMANN, Radiochemical Methods of Analysis, IAEA, Vienne 1965, p. 341.

¹⁰ R. J. HOWERTON et coll., Threshold for Gamma Induced Reactions, UCRL 14006, Sept. 14, 1964.

¹¹ CH. ENGELMANN, Preprints IMR Symposium National Bureau of Standards, 3-7 Octobre 1966, Gaithersburg, p. 321.

ENGELMANN^{8,9} a étudié les réactions (γ, n) sur le phosphore, le fluor, le potassium, le cuivre, le fer, le chlore, le zirconium, le sodium, la réaction (γ, pn) sur le soufre et la réaction (γ, an) sur le sodium.

SCHWEIKERT⁴ a étudié les possibilités de dosage après irradiation dans les photons γ de 18 à 27 MeV pour 24 éléments*.

Le tableau des sensibilités de dosages possibles de la fig. 3 résume l'ensemble des résultats de ces études.

LIMITES DE DÉTECTION

$\boxed{X}$ 1 à 10 μg

$\boxed{X}$ 10⁻² à 10⁻¹ μg

$\boxed{X}$ 10⁻¹ à 1 μg

$\boxed{X}$ 10⁻³ à 10⁻² μg

$\boxed{X}$ 10⁻⁴ à 10⁻³ μg

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
I	H								He
II	Li	Be	B	$\boxed{C}$	$\boxed{N}$	$\boxed{O}$	$\boxed{F}$		Ne
III	Na	Mg	Al	$\boxed{Si}$	$\boxed{P}$	$\boxed{S}$	$\boxed{Cl}$		Ar
IV	$\boxed{K}$	Ca	Sc	$\boxed{Ti}$	V	$\boxed{Cr}$	$\boxed{Mn}$	$\boxed{Fe}$	
V	$\boxed{Cu}$	$\boxed{Zn}$	Ga	Ge	$\boxed{As}$	Se	Br		Kr
VI	Rb	$\boxed{Sr}$	Y	$\boxed{Zr}$	$\boxed{Nb}$	$\boxed{Mo}$	Tc	$\boxed{Ru}$	$\boxed{Rh}$
VII	$\boxed{Ag}$	$\boxed{Cd}$	In	Sn	$\boxed{Sb}$	Te	I		Xe
VIII	Cs	Ba	Tl	$\boxed{Pb}$	$\boxed{Bi}$	Po	At		
IX	Au	Hg	Tl	$\boxed{Pb}$	$\boxed{Bi}$	Po	At		Rn

Fig. 3. Tableau des sensibilités de dosages par les réactions nucléaires produites dans les photons γ de 18 à 27 MeV

- courant moyen d'électron 50 microampères,
- activation à saturation ou d'une durée maximale de 8 jours,
- mesure de 100 imp. min pour les isotopes de période 6 jours,
- mesure de 500 imp./600 min pour les isotopes de périodes longues

Nous montrerons à titre d'exemple l'intérêt des dosages de fluor et de nickel par les réactions (γ, n) .

Nous avons déjà remarqué que l'isotope du fluor créé par réaction (n, γ) a une période de 11 sec, ce qui limite considérablement les possibilités d'application pratique dans beaucoup de cas. En irradiation dans les photons d'énergie maximale de 22 MeV⁸ le dosage du fluor par réaction (γ, n) est spécifique et très sensible (de l'ordre de 10⁻² μg). Comme la séparation chimique du fluor est facilement réalisée par distillation et entraînement à la vapeur de SiF_6H_2 ¹³ on peut ainsi doser de très faibles quantités de fluor même dans des matériaux qui acquièrent une forte radioactivité dans l'irradiation en photons γ . C'est donc la méthode de dosage par activa-

tion du fluor la plus générale et la plus simple en même temps que très sensible.

CUYPERS¹⁴ a montré qu'il n'est pas possible de doser des très faibles traces de nickel dans le cuivre par activation en neutrons thermiques ou rapides à cause des réactions $^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu} \rightarrow \beta^+ \rightarrow ^{64}\text{Ni} - ^{65}\text{Cu}(n, p) ^{65}\text{Ni}^*$ qui empêchent l'emploi de la réaction $^{64}\text{Ni}(n, \gamma) ^{65}\text{Ni}^*$ et de la réaction $^{63}\text{Cu}(n, \alpha) ^{60}\text{Co}^*$, car l'activité de cet isotope empêche de détecter une faible activité de $^{58}\text{Ni}^*$ créé par les neutrons rapides selon la réaction $^{58}\text{Ni}(n, p) ^{58}\text{Co}^*$. Par contre la réaction en photons: $^{58}\text{Ni}(\gamma, n) ^{57}\text{Ni}^*$ permet un dosage très sensible avec séparation chimique car $^{57}\text{Ni}^*$ a une période de 36 heures et émet un rayonnement β^+ . En irradiant à saturation on peut doser à l'accélérateur linéaire de Saclay 0,01 p.p.m. de nickel. Citons aussi les travaux du groupe de la «Général Atomic» à San Diego (Californie)¹⁸ qui dose l'oxygène dans le beryllium, le carbone dans le tungstène et l'iode dans des produits pharmaceutique.

B. Analyse par activation dans les particules chargées

Bien qu'il ne soit peut-être pas impossible de séparer chimiquement l'oxygène 15 créé par la réaction (γ, n) , la courte période de cet isotope (2,1 min) sera toujours un handicap sérieux pour le dosage de très faibles concentrations de cet élément. De plus l'emploi des photons γ est surtout adapté à des dosages concernant la totalité d'un échantillon massif. Par contre:

1° On sait que les irradiations dans les protons¹⁵, les hélions 4 et 3¹⁶ et les tritons¹⁷ peuvent permettre des dosages extrêmement sensibles (de 10⁻⁸ à 10⁻⁹) de l'oxygène sur des petites quantités de matériau (50 mg à 0,5 g).

2° En raison de la faible pénétration des particules chargées dans la matière on pourra envisager, selon leur énergie, des dosages concernant seulement la pellicule superficielle

3° ou atteignant les couches profondes d'un échantillon.

4° On pourra aussi envisager l'analyse d'une très petite surface de l'échantillon puisque les faisceaux de particules chargées peuvent être focalisés par des lentilles électromagnétiques.

A titre d'exemple nous limiterons l'essentiel de notre exposé, pour cette partie du sujet, à l'étude que nous avons faite du dosage de l'oxygène dans l'aluminium pur.

Cependant avant de traiter cette question nous ne voulons pas oublier de montrer que l'analyse par activation dans les particules chargées peut résoudre bien d'autres problèmes de dosages de traces que celui de l'oxygène.

* Depuis la rédaction de cet article nous avons appris que le groupe d'analyse par activation de Harwell utilise un accélérateur linéaire pour effectuer de nombreux dosages par irradiation dans les photons γ (40).

¹² CH. ENGELMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, Journée Chimie analytique du 15 Octobre 1965, Paris, à paraître, *Rapport CEA, DM 1493*, 3 Juin 1966.

¹³ L. FOURNET, *Ann. Chim. 13* (1962) p. 763; Mme M. DEYRIS, Thèse Paris 1966, à paraître.

¹⁴ M. CUYPERS, *Ann. Chim. 13* (1964) p. 509.

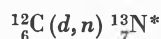
¹⁵ J. P. BLASER, F. BOEHM, P. MARMIER et P. Scherrer, *Helv. Physica Acta 24* (1951) 465; B. A. THOMPSON, *Anal. Chem.* 33 (1961) 583.

¹⁶ K. SAITO et coll., *Inst. J. Appl. Rad. Isotopes 14* (1963) 357; S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY, *Anal. Chem.* 34 (1962) 329.

¹⁷ R. H. OSMOND et A. A. SMALES, *Anal. Chim. Acta 10* (1954) 117; H. J. BORN et N. RIEHL, *Angew. Chemie 16* (1960) 559.

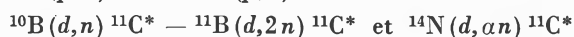
¹⁸ G. H. ANDERSEN, V. P. GUINN et D. M. SETTLE, *Congrès de l'American Nuclear Society*, Denver, 22 Juin 1966.

Dès 1953 nous avons montré en collaboration avec P. SÜE et G. CHAUDRON¹⁹ la possibilité de doser 0,1 p.p.m. de carbone dans le fer par irradiation dans les deutons de 6,7 MeV du cyclotron du Collège de France en utilisant la réaction :



Dans un article de 1961²⁰ nous avons rappelé les méthodes connues à cette époque pour doser le carbone, l'azote, l'oxygène.

Les recherches de ENGELMANN^{8, 12, 21, 22, 23, 24}, ont, entre autres, concerné les dosages de bore et d'azote par les réactions :



R. A. GILL²⁵ et H. ROMMEL²⁶ ont également étudié ce problème des dosages de bore et d'azote par ces réactions. H. J. M. BOWEN et D. GIBBONS²⁷ dans leur livre citent un grand nombre d'exemples qui montrent l'importance que peut atteindre l'analyse par les particules chargées. Mais d'autres articles de S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY²⁸, D. M. HOLM²⁹, E. RICCI et R. L. HAHN^{30, 31}, E. L. STEELE et coll.³², PH. ALBERT et coll.³³ sont apparus depuis, qui montrent que l'on peut attendre une grande extension de l'application de cette méthode aussi bien en utilisant les hélions 3 que les protons³⁴. C'est ainsi que les irradiations

dans les protons de 17 MeV permettent des dosages de titane et de fer dans l'aluminium beaucoup plus sensibles que les irradiations en neutrons thermiques ou rapides.

I. Choix des méthodes d'analyse par activation et étalonnage des dosages

Choix des réactions nucléaires

Nous avons cherché les réactions nucléaires des particules chargées produisant avec l'oxygène un radioisotope de période assez longue pour permettre un décapage soigné de l'échantillon et une séparation chimique de cet isotope, sans diminution de la sensibilité du dosage. Il était en effet peu probable que l'on puisse espérer obtenir pour tous les métaux un dosage non destructif et en particulier quand il faut doser de très faibles concentrations d'oxygène (< 0,1 p.p.m.).

Parmi les réactions nucléaires bien connues celles que nous avons envisagées sont :



Elle produisent toutes du fluor 18 de période 109,7 min et émetteur β^+ .

Nous n'avons pas considéré que les réactions produites par les protons ou les deutons ou les hélions 3 et qui donnent $^{15}\text{O}^*$, $^{13}\text{N}^*$, $^{14}\text{O}^*$, $^{17}\text{F}^*$ et $^{20}\text{F}^*$ étaient intéressantes. Les périodes de ces isotopes sont trop courtes et surtout l'irradiation de l'azote ou du carbone peuvent donner ces mêmes radioisotopes ce qui entraîne des risques d'interférence beaucoup trop grands.

Nous n'avons pas encore étudié les possibilités de la réaction: $^{16}\text{O}(d,\gamma)^{18}\text{F}^*$, ni effectué d'expériences en utilisant la réaction (2). En effet nous estimons qu'il n'est pratiquement pas possible d'utiliser de façon valable les tritons créés par la réaction $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{T}$ car ceux-ci ont une énergie trop faible ($\sim 2,6$ MeV). Il faudrait pouvoir accélérer directement les tritons de 5 à 10 MeV pour obtenir une pénétration suffisante.

Par contre nous avons étudié les possibilités d'utiliser les réactions (1), (3) et (4) pour doser l'oxygène dans l'aluminium très pur^{20, 35}.

La mise au point d'un dosage comportera quatre recherches successives préliminaires.

1) construction de la « courbe d'activation » de l'oxygène dans le métal pour la réaction nucléaire envisagée et choix de l'énergie la plus favorable au dosage;

2) recherche théorique des réactions nucléaires pouvant produire du fluor 18 par irradiation de l'aluminium ou de ses impuretés à l'énergie choisie;

3) étude expérimentale de la possibilité d'une analyse non destructive;

³⁵ PH. ALBERT, Rapports de Missions à Geldrop (Pays Bas) (1) et au Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley (USA) (2) en 1964, 1965, 1966, C.E.C.M. du C.N.R.S., Vitry.

¹⁹ PH. ALBERT, G. CHAUDRON et P. SÜE, *Bull. Soc. Chim. France* 20 C (1953) 697; PH. ALBERT, *Ann. Chim.* 13 (1956) 827.

²⁰ PH. ALBERT, *Proceedings 1961, International Conference, "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas, College Station, Texas A and M University, p. 78.

²¹ CH. ENGELMANN, *Radiochemical Methods of Analysis*, IAEA, Vienne 1965, p. 405.

²² CH. ENGELMANN et G. CABANE, *Proceedings 1965, International Conference, "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas College Station, Texas A and M University, p. 331.

²³ CH. ENGELMANN, B. FRITZ, J. GOSSET, P. GRAEFF et M. ROMEGGIO, *Rapport CEA, DM 1575*, 20 Juin 1966.

²⁴ CH. ENGELMANN, J. GOSSET et Mlle M. LOEUILLET, *Communication aux Journées Métallurgiques d'automne de la Société Française de Métallurgie*, Octobre 1965, Paris, *Rapport CEA, SRMPC, DM 1489*, 31 Mai 1966.

²⁵ R. A. GILL, *AERE - C/R 2758* (1958).

²⁶ H. ROMMEL, *Anal. Chim. Acta* 34 (1966) 427.

²⁷ H. J. M. BOWEN et D. GIBBONS, *Radioactivation Analysis*, Oxford Clarendon Press 1963.

²⁸ S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY, *Anal. Chem.* 34 (1962) 329.

²⁹ D. M. HOLM et coll., *Observation of the Microscopic Distribution of Oxygen and Carbon in Metals by ^3He Activation*, Fifth International Meeting of the Society for Applied Spectroscopy, 1966.

³⁰ E. RICCI, R. L. HAHN, J. E. STRAIN et F. F. DYER, ^3He activation analysis, *Proceedings 1965, International Conference "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas College Station, Texas A and M University, p. 200.

³¹ E. RICCI et R. L. HAHN, *Anal. Chem.* 37 (1965) 742; *Congrès de l'American Nuclear Society*, Denver, 22 Juin 1966; R. L. HAHN et E. RICCI, *Physic. Rev.* 146 (1966) 650.

³² E. L. STEELE et coll., *Report G.A. 6568*, July 15 (1965), General Atomic USAEC Contract. A.T. (04-3) 167.

³³ PH. ALBERT, Mme M. DEYRIS et G. REVEL, *C.R. Acad. Sci. 262, Série C* (1966) p. 1775; Mme M. DEYRIS et PH. ALBERT, *C.R. Acad. Sci. 262, Série C* (1966) p. 1675.

³⁴ E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *C.R. Acad. Sci. 262, Série C* (1966) 87; E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *C.R. Acad. Sci. 262, Série C* (1966) 342.

4) comparaison des résultats obtenus par deux méthodes d'irradiation différentes pour des concentrations très faibles en oxygène afin de vérifier l'absence de toute radioactivité interférente.

«Courbes d'activation» de l'oxygène dans l'aluminium et étalonnage du dosage

Ces courbes permettent de calculer la sensibilité du dosage en fonction des conditions d'irradiation choisies. Elles sont nécessaires pour étalonner un dosage. Le calcul de la teneur en oxygène se fera, par exemple, en utilisant la notion «d'épaisseur équivalente».⁸

Pour tracer une «courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium» on irradie successivement des empilements de feuilles minces de micas et de métal disposées comme les représente le schéma de la fig. 4. En utilisant des feuilles d'aluminium dont l'épaisseur croît progressivement on obtient les valeurs des rapports A/A_0 nécessaires pour construire toute la courbe d'activation relative de l'oxygène dans le métal. La radioactivité A_0 qui est prise comme unité arbitraire est l'activité spécifique de l'oxygène irradié dans la 3^e feuille de mica placée devant l'échantillon au cours de l'irradiation. L'aire de la surface délimitée par la «courbe d'activation» (courbe en trait continu) est proportionnelle à l'activité totale de fluor 18 créée par l'irradiation de l'oxygène dans l'échantillon d'aluminium. On définit l'«épaisseur équivalente»

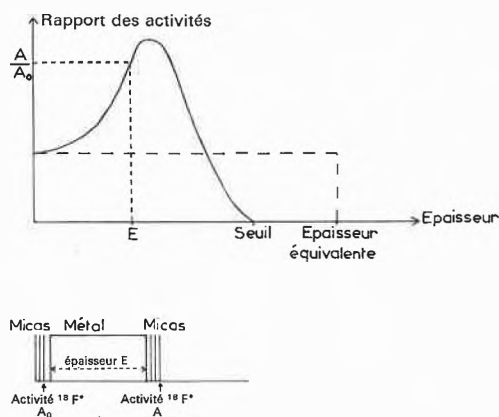


Fig. 4. Schéma de principe définissant l'«épaisseur équivalente»

valente» comme celle d'un échantillon fictif pour lequel l'activation de l'oxygène serait uniforme et égale dans toute son épaisseur à celle qui est produite à sa surface. Dans le schéma de la fig. 4 l'épaisseur équivalente est la longueur du rectangle en traits interrompus de même aire que celle délimitée par la «courbe d'activation».

La concentration en oxygène est calculée alors avec la formule suivante:

$$\text{Concentration en oxygène} = \frac{A_{Al}}{A_{\text{étalon}}} \cdot \frac{1}{e \rho S} \quad (1)$$

en 10^{-6} (p.p.m.)

A_{Al} = activité du $^{18}\text{F}^*$ de l'échantillon après décapage, imp./min
 $A_{\text{étalon}}$ = activité spécifique de l'étalon mica, imp./min/ $\mu\text{g O/cm}^2$
 ρ = masse spécifique de l'aluminium, g/cm³
 S = surface irradiée délimitée par un diaphragme, cm²
 e = épaisseur équivalente de l'échantillon décapé, cm

Un dosage comportera l'irradiation d'un échantillon d'aluminium devant lequel on placera 3 feuilles minces de mica. On intercalera un disque diaphragme entre les 3 micas et l'échantillon. Cet empilement sera fixé par un disque diaphragme épais, centré sur le 1^{er} et qui délimite la surface irradiée. Le support d'échantillon sera refroidi par une circulation d'eau.

Après l'irradiation on mesure la radioactivité du fluor 18 dans la 3^e feuille de mica étalon (cette feuille perd autant de fluor 18 par recul qu'elle en recueille de la 2^e feuille).

L'échantillon d'aluminium est découpé sur une épaisseur de 20 à 25 microns par face. Sa radioactivité est mesurée. Les photons γ de 511 keV produits par annihilation des β^+ et émis par «paires» à 180° sont comptés en coïncidence.

On suit la décroissance de cette radioactivité et on calcule celle de période 110 min du fluor 18 ou on sépare celui-ci par distillation de SiF_6H_2 .

Enfin on peut calculer la teneur apparente en oxygène en appliquant la formule ci-dessus (1).

II. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les protons

1) La courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ est représentée fig. 5. La courbe en trait continu est celle tracée par ENGELMANN^{35(1), 36} pour des irradiations dans les protons de 19 MeV et celle en trait interrompu est déduite des résultats de BLASER et MARMIER¹⁵.

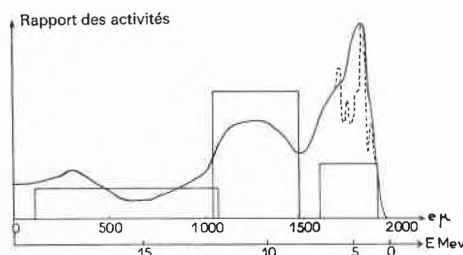


Fig. 5. Comparaison de la radioactivité de période voisine de 110 min décelée dans l'aluminium et de celle du $^{18}\text{F}^*$ créée par la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ pour 3 domaines d'énergie. L'énergie initiale des protons est de 19 MeV

On remarquera que pour 19 MeV le parcours des protons est de l'ordre de 2000 microns dans l'aluminium mais l'épaisseur équivalente est de 3400 microns. Pour les protons de 9 MeV l'épaisseur équivalente est de 640 microns.

2) La réaction interférente possible est celle de protons sur le fluor: $^{19}\text{F}(p,pn)^{18}\text{F}^*$ dont le seuil est à 9 MeV³⁶. Mais également les irradiations dans les protons de 19 MeV produisent des activités importantes de $^{27}\text{Mg}^*$ et $^{24}\text{Na}^*$ par des réactions secondaires (n,p) et (n,α) .

³⁶ CH. ENGELMANN, Rapport C. E. A., DM 1380, 20 Mai 1964.

3) Nous avons donc irradié l'aluminium à 10 MeV. L'épaisseur décapée après l'irradiation était de 100 microns aussi l'aluminium dont on mesurait l'activité avait été irradié par des protons de moins de 9 MeV. De toutes façons la teneur en fluor de nos échantillons est inférieure à 0,5 p.p.m. et donc l'interférence est négligeable.

Dans ces conditions l'étude montre que l'on a des courbes de décroissance qui peuvent se décomposer en trois périodes 20–24 min, 100–145 min, 5 à 8 h. Le Professeur MARMIER de l'Institut de Physique Nucléaire (E.T.H.) de Zurich qui a étudié certains de nos échantillons a trouvé pour des irradiations dans des protons de 8 MeV des courbes très belles se décomposant en périodes de 110 min et de 8 h³⁷. Dans l'aluminium pur de double électrolyse nous avons ainsi trouvé en analyse non destructive 20–25–30 p.p.m. d'oxygène apparent. Pour le même métal le Professeur MARMIER a trouvé 19 ± 3 p.p.m.

4) Les comparaisons de ces résultats à ceux trouvés par irradiation dans les hélions 3 ou les particules α ne sont pas satisfaisantes.

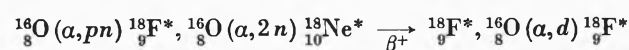
Nous avons donc effectué quelques dosages avec séparation chimique du fluor 18 par distillation avec entraînement à la vapeur d'eau de SiF_6H_2 . Dans nos conditions d'irradiation sur ces mêmes échantillons d'aluminium nous ne pouvons déceler de $^{18}\text{F}^*$ et la limite des sensibilités est de 0,7 à 1,2 p.p.m.

Pour avoir un autre critère d'identification de la production de la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ nous avons irradié un empilement de 3 feuilles d'aluminium dans les protons de 19 MeV. La comparaison des activités des 3 feuilles après décapages montre que celles-ci ne sont pas en accord avec les valeurs que l'on devrait obtenir d'après la courbe d'activation de l'oxygène aux énergies correspondant à l'irradiation de chaque feuille (fig. 5).

Nous n'avons pas pu trouver quelles sont les impuretés de ce métal très pur qui peuvent expliquer la période de 100 à 145 min trouvée dans nos courbes de décroissance de l'activité de l'aluminium de double électrolyse très pur irradié dans les protons. Ces éléments sont éliminés par la purification par zone fondue puisque les teneurs apparentes en oxygène sont généralement plus faibles dans les échantillons de métal de zone fondue.

III. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les particules α

1) La courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par les réactions:



est représentée fig. 7. Cette courbe a été construite par ENGELMANN⁸.

Pour 44 MeV le parcours des α est de 745 microns mais l'épaisseur irradiée par des particules d'énergie supérieure

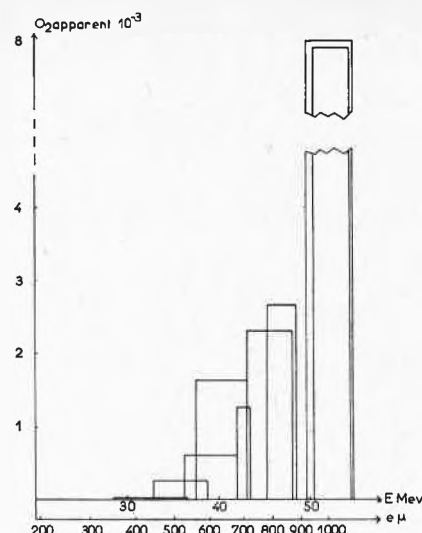


Fig. 6. Variation de la teneur apparente moyenne en oxygène de feuilles minces d'aluminium en fonction de l'énergie des particules α qui les traversent

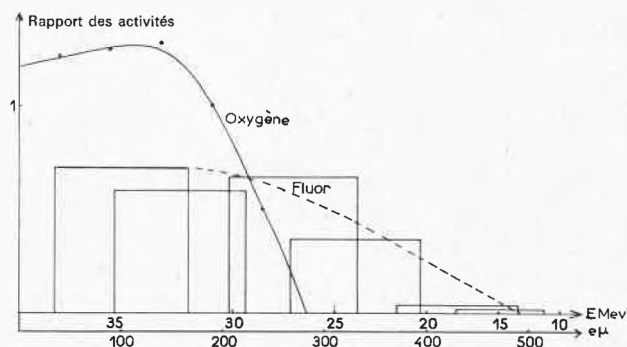


Fig. 7. Comparaison des courbes d'activation de l'oxygène et du fluor par les particules α . Le rapport 1 pour les activités de $^{18}\text{F}^*$ provenant de ^{15}O correspond à des α de 44 MeV

au seuil des réactions est seulement de l'ordre de 450 microns.

L'épaisseur équivalente est de 435 microns.

2) Les réactions interférentes possibles sont nombreuses dans l'aluminium pour le domaine d'énergie des α qui correspond à l'activation de l'oxygène.

- (1) $^{27}\text{Al}(\alpha, 3an)^{18}\text{F}^*$ seuil 35,6 MeV
- (2) $^{27}\text{Al}(\alpha, ^{13}\text{C})^{18}\text{F}^*$ seuil 21,5 MeV
- (3) $^{27}\text{Al}(\alpha, ^{13}\text{B}^*)^{18}\text{Ne}^* \xrightarrow{\beta^+} ^{18}\text{F}^*$ seuil 41,9 MeV
- (4) $^{27}\text{Al}(\alpha, \alpha^0\text{Be})^{18}\text{F}^*$ seuil 33,8 MeV
- (5) $^{27}\text{Al}(\alpha, n^{12}\text{C})^{18}\text{F}^*$ seuil 27,3 MeV

L'irradiation de l'aluminium dans les α de 42,43 MeV montre que certaines de ces réactions sont produites. En effet les teneurs apparentes en oxygène trouvées dans le même aluminium de double électrolyse utilisé dans les expériences aux protons sont de l'ordre de 85 à 280 p.p.m.

³⁷ P. MARMIER, ETH Zurich, Communication personnelle.

Le phénomène est confirmé par des irradiations à 56 MeV d'empilements de feuilles minces d'aluminium de cette qualité. Le graphique de la fig. 6 montre les résultats obtenus en plusieurs expériences. Après l'irradiation, chaque feuille est découpée et on mesure sa radioactivité. Nous portons la teneur apparente moyenne en oxygène de chaque feuille en fonction de l'énergie des α qui la traversent. Entre 30 et 40 MeV la teneur apparente en oxygène des feuilles d'aluminium croît brusquement. Il semble donc que la réaction (1) qui a son seuil à 35,6 MeV pourrait être prépondérante.

D'autres réactions nucléaires sur des impuretés de l'aluminium peuvent créer aussi du fluor 18. Citons par exemple:

- (6) $^{19}\text{F}(\alpha, n)^{18}\text{F}^*$ seuil 12,6 MeV
- (7) $^{23}\text{Na}(\alpha, 2n)^{18}\text{F}^*$ seuil 24,5 MeV
- (7 bis) $^{23}\text{Na}(\alpha, ^9\text{Be})^{18}\text{F}^*$ seuil 22,7 MeV
- (8) $^{29}\text{Si}(\alpha, ^{15}\text{N})^{18}\text{F}^*$ seuil 23,3 MeV
- (9) $^{31}\text{P}(\alpha, ^{17}\text{O})^{18}\text{F}^*$ seuil 24,9 MeV
- (10) $^{15}\text{N}(\alpha, n)^{18}\text{F}^*$ seuil 8,1 MeV
- (11) $^{25}\text{Mg}(\alpha, ^{11}\text{B})^{18}\text{F}^*$ seuil 23,6 MeV
- (12) $^{35}\text{Cl}(\alpha, ^{21}\text{Ne})^{18}\text{F}^*$ seuil 27,9 MeV

Cependant dans nos aluminiums très purs de double électrolyse les concentrations de ces impuretés sont très faibles: sodium $\simeq$ 0,03 p.p.m., Si $\simeq$ 2 p.p.m., P $\simeq$ 4 p.p.m., N $\leq$ 0,5 p.p.m., Cl $\leq$ 0,02 p.p.m., F $\leq$ 0,5 p.p.m. Pour ce dernier élément nous avons étudié quantitativement l'interférence possible dans les dosages d'oxygène. La courbe d'activation du fluor dans l'aluminium irradié en α est représentée dans la fig. 4 en traits interrompus. La comparaison de cette courbe avec celle de l'oxygène montre que 1 p.p.m. de fluor produit une activité de fluor 18 correspondant à 0,5 p.p.m. d'oxygène si l'échantillon d'aluminium est irradié entre 25 et 35 MeV en α . Pour l'azote nous n'avons pas encore établi la courbe d'activation mais la concentration de ^{15}N dans notre aluminium est inférieure à $2 \cdot 10^{-9}$.

3) Nous avons donc irradié l'aluminium à des énergies inférieures à 35,6 MeV pour étudier les possibilités de doser l'oxygène dans ce métal par activation dans les α .

La courbe de décroissance (mesure des γ de 511 keV en coïncidence) de l'activité produite par irradiation dans les α de 35 à 56 MeV permet toujours de doser directement le fluor 18 créé dans l'aluminium. Au début on identifie une période de 6,6 min due à l'aluminium 29 créé par la réaction $^{27}\text{Al}(\alpha, 2p)^{29}\text{Al}^*$. Cet isotope a été caractérisé par son spectre complet. Après la décroissance de cette activité de courte période, on distingue aisément le fluor 18 de 110 min, de la période de 15 h due au $^{24}\text{Na}^*$ dont l'activité est assez faible pour ne pas gêner les mesures des γ de 511 keV en coïncidence.

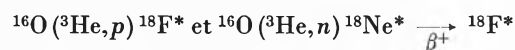
4) Comparaisons par irradiations aux plus basses énergies. En irradiant des empilements de feuilles d'aluminium très pur (même échantillon de métal de double

électrolyse) dans des α d'énergie inférieure à 35 MeV nous trouvons des teneurs apparentes en oxygène de quelques p.p.m. à 10 p.p.m.³³ Ces valeurs sont systématiquement plus fortes que celles trouvées par activation dans les hélions 3 et nous pensons qu'il s'agit encore d'une interférence des réactions (2), (4), (5) ou même (6), (7), (8).

Il nous semble donc que les dosages par irradiation dans les particules α ne peuvent être envisagés qu'à des énergies inférieures à 35 MeV et pour des concentrations en oxygène supérieures à 3 p.p.m. La valeur du « blanc » devra d'ailleurs être précisée par de nouvelles expériences plus nombreuses et très précises.

IV. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les hélions 3

1) La courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par les réactions:



est représentée fig. 8. La courbe en trait interrompu est déduite des résultats de S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY²⁸. Les valeurs expérimentales représentées par des rectangles correspondent aux résultats que nous avons obtenus en appliquant la méthode décrite au chapitre I pour tracer les courbes d'activation^{33, 35 (2)}.

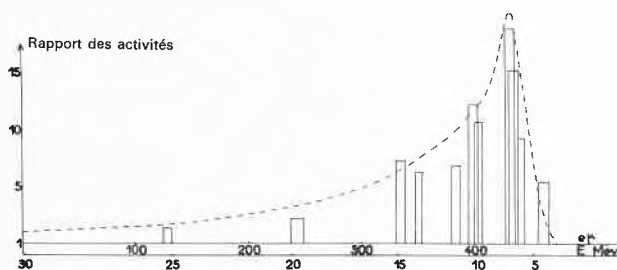


Fig. 8. Courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium irradié par les hélions 3

Pour 30 MeV le parcours des hélions 3 dans l'aluminium est de 474 microns. Cependant il n'est pas possible de doser l'oxygène dans l'aluminium en irradiant celui-ci dans des hélions 3 d'énergie supérieure à 12 MeV.

2) Les réactions interférentes possibles sont peu nombreuses et elles ont été signalées par S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY^{28, 38}, qui ont étudié celle du fluor. Nous avons étudié celle de l'aluminium qui avait été vue par S. S. MARKOWITZ et J. M. HALL³⁹.

- (13) $^{27}\text{Al}(^3\text{He}, 3\alpha)^{18}\text{F}^*$ seuil 11,6 MeV
- (14) $^{19}\text{F}(^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}^*$ $Q = + 10$ MeV
- (15) $^{20}\text{Ne}(^3\text{He}, \alpha p)^{18}\text{F}^*$ $Q = - 2,7$ MeV
- (16) $^{23}\text{Na}(^3\text{He}, 2\alpha)^{18}\text{F}^*$ $Q = - 0,33$ MeV

³⁸ J. D. MAHONY, Thèse U.C.R.L. Berkeley 11,780, Janvier 1965.

³⁹ S. S. MARKOWITZ et J. M. HALL, U.C.R.L. 8618.

Nous avons pu mesurer l'interférence de la réaction (13) en irradiant de l'aluminium très pur de double électrolyse. Pour une feuille de 25 microns irradiée dans les hélions 3 entre 12,6 et 14,8 MeV la teneur apparente moyenne en oxygène est déjà de l'ordre de 230 p.p.m. Par contre pour des feuilles de 100 microns d'aluminium de même qualité irradiées dans les hélions 3 de 11,9 MeV la teneur apparente moyenne en oxygène est de l'ordre de 0,5 p.p.m.

Dans une feuille d'aluminium de zone fondue irradiée à 12 MeV nous avons trouvé une teneur apparente moyenne de l'ordre de 0,10 p.p.m. Les énergies d'irradiation que nous indiquons dans ces exemples sont celles des hélions 3 à la surface des échantillons, après élimination de la pellicule d'alumine par décapage.

Nous pouvons évaluer aussi l'importance maximale possible des interférences dues au sodium et au fluor. La teneur en sodium des échantillons d'aluminium très purs est toujours très faible et de l'ordre de 0,1 à 0,02 p.p.m., or dans des aluminums de zone fondue à plus faible teneur en sodium que le métal de double électrolyse nous trouvons les mêmes teneurs apparentes en oxygène pour des irradiations à même énergie (12 MeV). Il sera cependant nécessaire de tracer la courbe d'activation du sodium dans les hélions 3. Par contre J.D. MAHONY³⁸ a mesuré les sections efficaces de réaction du fluor pour la réaction (14), et celles-ci sont beaucoup plus petites que celles de la réaction de l'oxygène. Comme les concentrations en fluor sont inférieures à 0,5 p.p.m., l'interférence de cet élément est inférieure à 0,03 p.p.m. d'équivalent oxygène. L'interférence du néon est très peu probable.

3) *Choix des conditions du dosage.* Nous avons donc effectué nos premiers dosages dans les conditions suivantes.

On place sur un support refroidi par une circulation d'eau l'échantillon d'aluminium (1 à 2 cm² et 0,5 à 0,2 mm) devant lequel on dispose trois feuilles de mica (5 à 7 microns). Un disque percé d'un trou central (≈ 1 cm) est intercalé entre les feuilles de mica et l'échantillon. L'ensemble ainsi formé est serré sur le support de cuivre par un 2° disque-diaphragme dont le trou central est de même diamètre que celui du disque intermédiaire. L'irradiation est effectuée sous vide. Dans nos premières expériences de dosages nous avons irradié soit à 10,8 MeV soit à 14,7 MeV et avec des intensités de courant en hélions 3 de 0,3 μ A à 4 μ A.

Après l'irradiation on décape une épaisseur de métal de 25 à 30 microns et les énergies maximales des hélions 3 qui ont traversé les échantillons dont on mesure la radioactivité sont de 7,7 à 8 MeV pour l'irradiation à 10,8 MeV et de 11,6 à 12 MeV pour l'irradiation à 14,7 MeV.

On mesure la radioactivité de l'échantillon décapé en comptant en coïncidence les γ de 511 keV. On identifie au début des mesures, une période de 2,3 min qui est due aux coïncidences fortuites produites par les γ de ²⁸Al*. On sépare ensuite facilement sur la courbe de

décroissance la période de 110 min du ¹⁸F* et celle de 15 h du sodium 24.

La sensibilité de ce dosage non destructif atteint 0,02 p.p.m. d'oxygène pour une irradiation de 30 min à quelques microampères si les mesures de radioactivité sont faites dans de bonnes conditions (cristaux INa [TI] de 100 $\times$ 76 mm). Le poids de métal irradié est de l'ordre de 15 à 26 mg pour une surface de 1 cm² et une épaisseur de 100 à 50 microns.

Actuellement nous avons effectué des dosages par cette méthode sur quatre qualités d'aluminium. Nos résultats sont groupés dans le tableau 3.

Tableau 3

Métal	Energie après décapage en MeV	Epaisseur irradiée en microns	Teneur en oxygène en 10 ⁻⁶ (p.p.m.)
Double électrolyse			
1	8	50	$\leq 0,03$
2	7,7	48	0,48
3	8,5	55	$\leq 0,33$
4	11,9	97	1,2
5	11,9	97	0,5
6	11,9	97	2,3
Zone fondue A			
1	8,2	52	$\leq 0,43$
2	12	100	0,34
Zone fondue B			
1	11,6	93	0,17
2	12	100	0,10
Aluminium de première électrolyse 99,7			
1	11,9	97	4,5
2	11,9	97	5

Conclusions générales

Nous pensons avoir montré par quelques exemples les très grandes possibilités offertes par l'analyse par activation dans les particules chargées et les photons γ .

Ces méthodes d'activation sont particulièrement précieuses pour doser l'oxygène, le carbone et l'azote. En effet il est ainsi possible d'envisager le dosage de concentrations de 10⁻² à 10⁻³ p.p.m. de ces éléments sans les erreurs dues aux couches d'oxydes superficielles. Celles-ci peuvent non seulement fausser le dosage de l'oxygène mais également introduire des erreurs importantes dans les dosages de carbone par suite de l'adsorption des gaz dans l'air ainsi que l'ont montré certaines de nos expériences sur le dosage du carbone dans l'aluminium.

Les dosages par activation dans les particules chargées de faible énergie cinétique peuvent également permettre le dosage de l'oxygène dans les couches superficielles des échantillons. Il faut signaler cependant que pour doser l'oxygène ou d'autres impuretés adsorbés en surface ou fixés dans les premières couches d'atomes d'un échantillon les méthodes les mieux adaptées seront

probablement celles qui utilisent des particules chargées de faible énergie (500 keV à 3 MeV)⁴¹.

Dans ces conditions il n'y a pas toujours production de radioisotopes et certains chercheurs mesurent *directement* les particules⁴² ou les photons γ ^{40, 43} émis par les réactions produites tandis que d'autres chercheurs mesurent les particules diffusées⁴⁴ par les atomes d'impuretés.

Si des radioisotopes sont cependant produits par des irradiations à faible énergie, les techniques de l'autoradiographie peuvent donner de très belles images de la répartition des impuretés dans l'échantillon^{29, 45}.

En faisant croître l'énergie des particules chargées et en éliminant, après l'irradiation des couches de plus en plus épaisses de l'échantillon on peut obtenir des dosages d'une impureté dans des tranches successives de celui-ci parallèles à la surface.

Il faut également noter que les photons γ comme les particules chargées peuvent permettre le dosage de

beaucoup d'autres éléments et en particulier du titane, du fer, du fluor, du bore dont les dosages sont parfois difficiles, peu sensibles ou même impossibles après irradiation dans les neutrons.

Par contre il faut retenir que chacun de ces dosages nécessitent une longue mise au point et qu'il faut tenir compte non seulement de la nature du métal analysé mais également des impuretés qu'il contient. Il est en effet nécessaire de pouvoir choisir l'irradiation la plus convenable pour éviter toute interférence entre plusieurs réactions nucléaires produisant le même radioisotope.

Ces méthodes d'analyse ne remplaceront pas l'activation dans les neutrons thermiques, mais la compléteront. Leur domaine d'application se précisera dans les prochaines années grâce aux possibilités nouvelles que va apporter l'utilisation des petits cyclotrons pour chimistes.

Remerciements

Les expériences d'activation en particules chargées ont été effectuées au HILAC du Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley et aux Cyclotrons de la Société Philips à Geldrop, du C.E.A. à Saclay et de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Nous tenons à remercier MM. les Professeurs I. PERLMAN, B.B. CUNNINGHAM et ses collaborateurs, S.S. MARKOWITZ, J.D. MAHONY et MM. A.C. VANDORSTEN, P. KRAMER et ses collaborateurs pour leur accueil et leur assistance.

Nous remercions Mme FARAGGI et MM. G. CABANE et CH. ENGELMANN pour leur accueil et l'aide qu'ils nous ont apporté à Saclay et en toutes occasions ainsi que MM. les Professeurs A. SARAZIN et J. TOUSSET pour les facilités d'irradiation qu'ils nous ont offertes.

Monsieur le Professeur P. MARMIER de l'Ecole Polytechnique de Zurich a bien voulu effectuer sur nos échantillons des expériences d'irradiation dans les protons, nous l'en remercions bien sincèrement.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur M. CUYPERS de l'Institut de Physique et de Chimie Nucléaire de Liège de nous avoir assisté pour quelques expériences.

⁴⁰ A.A. SMALES, *Proceedings of the Conference of the IMR Symposium, National Bureau of Standards, 3-7 Octobre 1966, Gaithersburg* (à paraître 1967).

⁴¹ K.R. BLAKE, C.V. PARKER, L.D. ENGLAND et I.L. MORGAN, *Congrès de l'American Nuclear Society, Denver, 22 Juin 1966*.

⁴² A. CHOUDHURY, DEREK W. PALMER, G. AMSEL, H. CURIEN et P. BARUCH, *Solid State Communications*, Vol. 3, Pergamon Press 1965, p. 119; G. AMSEL, *Micro Analysis Using Nuclear Reactions Induced by Charged Particles*, Aarhus Conference on Ion Accelerators, 14 Juin 1965.

⁴³ T.B. PIERCE, p. 53, et I.L. MORGAN, p. 152, dans EURATOM 2957 d,f,e; *Proceedings of the Meeting*, 23 Juin 1965 (Grenoble): Aspects pratiques de l'analyse par activation au moyen des particules chargées.

⁴⁴ M. PEISACH et D.O. POOLE, *J. S. African Chem. Inst. XVIII* (Octobre 1965) 61. O.U. ANDERS, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1442.

⁴⁵ R.H. CONNIT, J. BIRCH et HOLT, *J. Electrochem. Soc.*, III (1964) 1192; J. BIRCH, HOLT et R.H. CONNIT, dans *Materials Science Research*, Vol. 3, Chapitre II, Plenum Press (1966).

Die Verwendung von Rechenautomaten für radiochemische Analysen

Von H. MÜNZEL

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (BRD)

Summary

The usefulness of the application of radiochemical methods in analytical chemistry depends quite often on the question, if one is able to determine the activity of the single components in a mixture of radionuclides. One way to solve this problem is to analyse the gamma-spectra or the decay curve of the sample. The graphical methods normally applied for this evaluation of the data show some drawbacks which could be avoided by using numerical methods. But the numerical analysis of the measured data are so elaborate, that one has to use electronic computers. Therefore, a lot of work has been done in the last years to develop the necessary calculation programmes. It is now possible to calculate the γ -energy and relative intensity or

half-lives and the activity of the components by a least square fit. In addition to the very good accuracy of the results and the high speed of the analysis, the use of the computer for the evaluation of the measured data turned out to be rather cheap. Depending on the problem, the price per analysis amounts to \$ 0.50 to \$ 40.00.

In den letzten Jahrzehnten wurde in Wissenschaft und Technik in ständig steigendem Maße versucht, moderne Datenverarbeitungsmaschinen zur Auswertung von Meßergebnissen heranzuziehen. Das Ziel dieser Bestrebungen war, durch die Verwendung solcher Maschinen einerseits die Experimentatoren von Routinearbeit zu entlasten

und andererseits die Auswertung schneller und genauer durchzuführen. Im allgemeinen handelt es sich bei den benutzten Datenverarbeitungsmaschinen um elektronische Rechenautomaten, welche die eingegebenen Meßdaten nach einem vorgegebenen Rechenprogramm auswerten. Je nach Größe und Flexibilität der Maschine ist dieses Programm entweder durch die Verdrahtung festgelegt oder in einem Gedächtnis gespeichert. Die zeitlich sehr aufwendige Entwicklung eines solchen Rechenprogrammes ist nur dann zu empfehlen, wenn durch dessen Verwendung bei der maschinellen Datenauswertung entweder viel Arbeitszeit eingespart werden kann oder sich sonstige Vorteile, wie kurze Auswertezeit oder hohe Genauigkeit der Resultate ergeben. Alle drei Gründe treffen für die Auswertung der Aktivitätsmessungen bei radiochemischen Analysen zu. Es sind deshalb eine Reihe von Rechenprogrammen zur Auswertung von Abfallskurven und γ -Spektren entwickelt worden. Die Grundlagen dieser Programme sowie die sich bei deren Anwendung ergebenden Schwierigkeiten sollen kurz beschrieben werden.

Allen radiochemischen Analysenverfahren ist gemeinsam, daß die beim Zerfall der verwendeten Radionuklide emittierte Strahlung zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung von Elementen oder Verbindungen dient. So lautet z.B. die Problemstellung bei der Aktivierungsanalyse: Ermittle durch die Bestimmung der Art und Menge der bei der Bestrahlung der Analysenprobe gebildeten Radionuklide die Art und Menge der darin enthaltenen Elemente. Zur Lösung dieser Aufgabe wird für das Meßpräparat entweder das γ -Spektrum oder die Abfallskurve bestimmt und in geeigneter Weise ausgewertet. Im zweiten Fall erfolgt die Identifizierung der gebildeten Radionuklide durch die Ermittlung der Halbwertszeit. Im ersten Fall dient dazu der Nachweis der Energie und relativen Intensität der emittierten γ -Quanten. Zur Mengenbestimmung wird dagegen in beiden Fällen die für die einzelnen Radionuklide in der gewählten Meßanordnung registrierte Aktivitätsrate herangezogen.

Die üblicherweise zur Durchführung dieser Auswertungen benutzten Methoden weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So ist z.B. die Genauigkeit der durch die graphische Analyse einer Abfallskurve erhaltenen Ergebnisse nicht sehr gut. Noch dazu ist es schwierig, die tatsächlich erreichte Genauigkeit bzw. die Standardabweichung der ermittelten Werte auch nur einigermaßen zuverlässig abzuschätzen. Hinzu kommt, daß die Ergebnisse durch die im Verlauf der Analyse erforderlichen subjektiven Entscheidungen in schwer überschaubarer Weise beeinflußt werden. Diese Nachteile treten bei einer numerischen Auswertung der Meßdaten nicht auf. Eine solche Rechnung liefert als Resultat nicht nur die besten Werte für die gewünschten Größen, sondern auch deren Standardabweichung. Der Begriff «bester Wert» (W) ist dabei im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Weise definiert, daß die Ableitung

der Fehlerquadratsumme nach dieser Größe an der Stelle W gleich null ist.

Die zur Ermittlung der gewünschten Werte benutzten Rechenprogramme können in drei Abschnitte aufgeteilt werden. Abschnitt 1 dient zur Eingabe der vorgeschriebenen Meß- und Kontroll-Daten und zu deren Aufbereitung, so daß am Ende dieses Teiles alle zu der im Abschnitt 2 erfolgenden Berechnung der besten Werte erforderlichen Größen vorhanden sind. Der dritte Abschnitt umfaßt die Ausgabe der Endergebnisse. Der Aufbau der einzelnen Abschnitte hängt ab

- a) von den speziellen Anforderungen des späteren Programmbenutzers,
- b) den besonderen apparativen Gegebenheiten, wie der Zahl der Speicherplätze im Rechenautomaten und der Art des Datentransports zwischen Meßanordnung und Rechner und
- c) von den Überlegungen des Programmierers.

Die in den folgenden allgemeinen Programmbeschreibungen gegebenen Details beziehen sich deshalb auf die von uns verwendeten Programme *BRITTA* und *RADAR*.

Betrachten wir zunächst die Auswertung von γ -Spektren. Wie bereits erwähnt, wird diese Analyse zur Ermittlung von Energie $E(j)$ und relativer Häufigkeit $H(j)$ der im Spektrum vorhandenen γ -Linien durchgeführt. Diese Problemstellung ist nicht nur für die Auswertung von radiochemischen Analysen von Interesse, sondern z.B. auch bei der Untersuchung der Zerfallsdaten von Radionukliden. Es wurde deshalb schon verschiedentlich versucht, diese vollständige Analyse von γ -Spektren zu programmieren. Prinzipiell kann man dabei von der in Gl. (1) dargestellten Grundgleichung ausgehen.

$$Q(i) = \sum_{j=1}^K H(j) \cdot P(i, j) \quad (1)$$

$$P(i, j) = f[E(j)] \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} P(i, j) = 1 \quad (3)$$

$Q(i)$ ist die Zahl der im i -ten Energie (Amplituden)-Intervall registrierten Ereignisse und $P(i, j)$ die normierte Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein γ -Quant der Energie $E(j)$ an den Detektor die dem i -ten Intervall entsprechende Energie abgibt. K ist die Zahl der γ -Linien im Gesamtspektrum. Setzt man die Funktion $f[E(j)]$ als bekannt voraus, so enthalten die für die N -Intervalle geltenden Gleichungen (siehe Gl. 1) nur noch die zu berechnenden Größen $H(j)$ und $E(j)$. Durch eine Ausgleichsrechnung ergeben sich aus diesem System an Gleichungen die gewünschten Werte. Auf dieser Basis wurde von *BURRUS* ein Rechenprogramm entwickelt. Die Funktion $f[E(j)]$ wurde dabei durch eine Näherung ersetzt, so daß zur Berechnung der $E(j)$ und $H(j)$ eine Reihe von Iterationen erforderlich waren. Die mit diesem Programm erhaltenen Ergebnisse stellten jedoch

nicht zufrieden. Selbst in relativ einfachen Fällen konvergierten die Rechnungen mit steigender Anzahl an Iterationen nicht, sondern führten zu Schwingungen um die Erwartungswerte.

Andere Rechenprogramme zur vollständigen Analyse von γ -Spektren basieren auf dem üblichen Subtraktionsverfahren. Dabei geht man ebenfalls von dem in Gl. (1) gegebenen Ansatz aus, führt die Rechnung aber nicht für die gleichzeitige Näherung der $E(j)$ und $H(j)$ der K γ -Linien aus, sondern ermittelt jeweils nur die γ -Linie mit der höchsten Energie. Dazu wird angenommen, daß die Form des Photopeaks einer Normalverteilung entspricht und führt am hochenergetischen Ende des Spektrums die dementsprechende Anpassung durch. Für die sich dabei ergebende Energie $E(j)$ und Häufigkeit $H(j)$ wird das Spektrum, d.h. also $H(j) \cdot P(i,j)$, konstruiert und dieses vom Gesamtspektrum abgezogen. Mit diesem Restspektrum wird in der gleichen Weise verfahren, bis schließlich auch die Daten für $E(1)$ und $H(1)$ bekannt sind. Ein auf diesem Verfahren beruhendes Rechenprogramm ist u.a. von HEATH und Mitarbeitern soweit entwickelt worden, daß es auch in komplizierten Fällen recht gute Ergebnisse liefert. Diese Autoren zerlegen das Spektrum einer einzelnen γ -Linie in mehrere Abschnitte und konstruieren zur Ermittlung von $P(i,j)$ zunächst diese Teile, welche dann wieder zusammengesetzt werden. Dieses Verfahren führt zu überraschend guten Ergebnissen, woraus sich letztlich auch der Erfolg des Gesamtprogrammes erklärt. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist jedoch zu beachten, daß die berechneten Werte für $E(j)$ bzw. $H(j)$ nicht die besten Werte im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate darstellen. Alle Fehler, welche bei der Analyse der γ -Linien $(j+1)$ bis (K) gemacht wurden, addieren sich bei der Auswertung der j -ten Linie.

Trotz der von HEATH und Mitarbeitern erzielten Erfolge bei der maschinellen Auswertung von γ -Spektren ist eine solche Analyse zeitlich noch sehr aufwendig. Sie wird deshalb nur in speziellen Fällen, keinesfalls jedoch bei Routinearbeiten eingesetzt werden können. Bezogen auf radiochemische Analysen bedeutet diese Einschränkung, daß nur bei der Untersuchung von einer kleinen Anzahl von Proben eine derartige vollständige Spektrumsanalyse durchgeführt werden kann. Da der Zeitaufwand sehr groß ist, sollte außerdem selbst in diesen wenigen Fällen überprüft werden, ob nicht durch eine zusätzliche chemische Trennung die Identifizierung der Radionuklide und damit die Spektrumsanalyse vereinfacht werden kann.

Setzt man voraus, daß die Zahl und Art der im Meßpräparat enthaltenen Radionuklide bekannt ist, so sind zur Auswertung nur noch die besten Werte für die linear in Gl. (1) eingehenden relativen Häufigkeiten $H(j)$ zu berechnen. Die Größe $P(i,j)$ in Gl. (1) bedeutet dann die normierte Intensität im i -ten Energie-Intervall des γ -Spektrums des j -ten Radionuklids. Die besten Werte für $H(j)$ ergeben sich dann aus Gl. (4).

$$VH = A \quad (4)$$

$$\text{mit } V = M'GM \quad \text{und} \quad A = M'GN$$

Die Vektoren H und N sowie die Matrix M enthalten die Elemente $H(i)$, $Q(i)$ und $P(i,j)$. Die den einzelnen Intervallen i zugeordneten Gewichte sind als Elemente $g(i,i)$ in der Diagonalmatrix G enthalten. M' ist die transponierte Matrix M .

Zur Berechnung von H sind demnach zunächst einige Matrizenmultiplikationen durchzuführen und im Anschluß daran die Kehrmatrix von V zu bilden. Dies alles sind Operationen, welche mit einem Rechenautomaten leicht durchzuführen sind, so daß vom Prinzip her keine Schwierigkeiten bei der Berechnung der $H(j)$ auftreten. Bei der praktischen Anwendung muß jedoch sehr sorgfältig darauf geachtet werden, daß die zur Bestimmung der Einzelspektren $P(i,j)$ und der Gesamtspektren $Q(i)$ verwendeten Meßanordnungen in ihren Eigenschaften miteinander übereinstimmen. So müssen im besonderen Photopeak-Ausbeute P_A , Peak zu Totalverhältnis V und Auflösung d gleich sein. Außerdem ist erforderlich, daß die Konstanten K_1 und K_2 in der Energie E und Impulsamplitude S verknüpfenden Gleichung (5) unverändert sind. Wird zur Aufnahme der γ -Spektren die gleiche Meßanordnung verwendet, so sind die zuerst genannten Forderungen, d.h. die Konstanz der Größen P_A , V und d , erfüllt. Die gleichbleibende Verstärkung und damit die Konstanz der Größen K_1 und K_2 kann

$$E = K_1 + K_2 \cdot S \quad (5)$$

jedoch nur durch einen erheblichen apparativen Aufwand gewährleistet werden.

Ein anderer Weg ist, für eine Verstärkungsänderung nachträglich zu korrigieren. Dazu ist es erforderlich, die Einzelspektren $P(i,j)$ und/oder das Gesamtspektrum zu dehnen oder zu stauchen, um sie dadurch an die Bezugsverstärkung anzupassen. Diese Dehnung oder Stauchung ergibt unter Verwendung einer quadratischen Interpolationsgleichung selbst bei einer Änderung von K_2 um den Faktor 2 neue Spektren, welche weitgehend mit den erwarteten Spektren übereinstimmen. Die Güte dieser Übereinstimmung hängt u.a. von der Genauigkeit der Größen K_1 und K_2 ab. Wie die Erfahrungen mit unserem Programm BRITTA zeigen, ergibt jedoch selbst eine numerische Auswertung von Eichspektren die gewünschten Werte nicht mit der erforderlichen Genauigkeit. Dies liegt u.a. daran, daß einerseits die Verstärkung von Photovervielfachern von der Impulsrate abhängt und andererseits eine gleichmäßige Impulsrate während der Eichung mit mehreren Radionukliden nur schwer zu erreichen ist. Wir konnten jedoch zeigen, daß geringe Ungenauigkeiten Δ in der Verstärkung rechnerisch ausgeglichen werden können. Der Grundgedanke für diese Korrektur ist, daß die auf ein Δ zurückzuführenden Differenzen zwischen experimentellen und gedehnten (gestauchten) Spektren eine Funktion der ersten Ableitung

des Intensitätsverlaufes nach der Energie sein sollten. Vergleicht man in einem speziellen Programmteil diese Differenzen mit der Ableitung im Intervall i und findet eine strenge Korrelation in bezug auf Vorzeichen und absolute Größe, so ist offensichtlich eine Verstärkungs-korrektur erforderlich. Diese Korrektur wird dann sinnvollerweise durch ein Eingabelungsverfahren durchgeführt.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß die Berechnung der besten Werte für die $H(j)$ durch die Anpassung von bekannten Einzelspektren an das Spektrum eines Radionuklidgemisches möglich ist. Außerdem kann man nach den bekannten Regeln auch gute Schätzwerte für die Standardabweichung (Streuung) $\sigma(j)$ für die relativen Häufigkeiten $H(j)$ berechnen. Die Praxis zeigt, daß im allgemeinen der Quotient $\sigma(j)/H(j)$ kleiner als 0,01 und somit die Genauigkeit der berechneten $H(j)$ hoch ist. Nur in sehr ungünstigen Fällen, z.B. bei sehr kleinem Anteil der Komponente j an der Gesamtintensität, wird dieser Quotient die angegebene Größe erheblich überschreiten. Zur Prüfung auf die Güte der Anpassung des berechneten Gesamtspektrums an das experimentell ermittelte Spektrum wird zumeist der χ^2 -Test verwendet. Bei der Beurteilung dieses Testes muß man jedoch sehr kritisch vorgehen (siehe unten).

Wenden wir uns nun der Auswertung von Abfallskurven zu. Die zeitliche Abhängigkeit der Aktivitätsrate R , d.h. die Zahl der pro Zeiteinheit in einer gegebenen Meßanordnung registrierten Impulse, für ein K Komponenten enthaltendes Radionuklid-Gemisch wird durch Gl. (6) beschrieben.

$$R(i) = \sum_{j=1}^K \frac{A(j) \cdot \exp[-Z(j) \cdot B(i)]}{Z(j) \cdot D(i)} \cdot (1 - \exp[-Z(j) \cdot D(i)]) \quad (6)$$

Es bedeuten $A(j)$ die Aktivitätsrate der Komponente j zur Zeit $B = 0$ und $Z(j)$ deren Zerfallskonstante, $B(i)$ bzw. $D(i)$ den Beginn bzw. die Dauer der Messung i . Wie bereits erläutert, lautet die Problemstellung für die Auswertung von Abfallskurven: Berechne die besten Werte für die Größen $A(j)$ und/oder $Z(j)$. Zur Lösung dieser Aufgabe sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Für alle Komponenten des Radionuklidgemisches sind die Halbwertszeiten genau bekannt. Die linear in Gl. (6) eingehenden Größen $A(j)$ werden in diesem Fall nach dem in Gl. (4) gegebenen Schema berechnet.

2. Für mindestens eine Komponente des Gemisches ist nur ein guter Näherungswert für die Halbwertszeit bekannt. In diesem Fall kann das in Gl. (4) angegebene Schema nicht direkt verwendet werden, da es nur für die Berechnung der linear in Gl. (6) eingehenden Größen geeignet ist. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, wird die Gl. (6) in einer Taylor-Reihe um die Näherungswerte $Z'(j)$ und $A'(j)$ entwickelt. Behält man nur die Glieder, welche die Korrekturgrößen $d[Z(j)]$ und $d[A(j)]$ linear enthalten bei, so können diese nach dem

Schema der Gl. (4) berechnet werden. Durch den Abbruch der Taylor-Reihe sind die berechneten Korrekturgrößen jedoch selbst nur Näherungswerte. Die Summe aus Näherungswert $Z'(j)$ bzw. $A'(j)$ und $d[Z(j)]$ bzw. $d[A(j)]$ ergibt somit noch nicht den gewünschten besten Wert, sondern nur eine verbesserte Näherung dazu. Um die besten Werte zu erhalten, ist deshalb eine mehrfache Wiederholung der Rechnung unter Verwendung der jeweils verbesserten Näherungswerte erforderlich. Nach unseren Erfahrungen sind im allgemeinen 6 bis 10 Iterationen bis zum Erreichen der Konvergenzkriterien notwendig. Die für die erste Iteration erforderlichen Näherungswerte für $A(j)$ werden wie unter Fall 1 beschrieben berechnet.

3. Für mindestens eine Komponente des Gemisches ist die Halbwertszeit nicht bekannt. Das vorstehend beschriebene Verfahren ist in diesem Fall nicht anwendbar, da ja für alle $Z(j)$ zumindest Näherungswerte eingesetzt werden müssen. Der erste Schritt in der Rechnung ist deshalb die Ermittlung dieser Näherungswerte. Es sind mehrere Verfahren dafür vorgeschlagen worden, welche alle von willkürlich eingesetzten Werten ausgehen und diese solange variieren, bis ein Minimum in der Summe der Fehlerquadrate erreicht wird. Nach unserer Erfahrung führen jedoch alle Verfahren nur in einfachen Fällen zum Erfolg. Sobald sich die Zerfallskonstanten $Z(j)$ nur wenig bzw. die Aktivitätsraten $A(j)$ beträchtlich voneinander unterscheiden, ist die Wahrscheinlichkeit für die Konvergenz der Verfahren sehr klein. Dies ist einer der Gründe, warum in der letzten Version unseres Rechenprogrammes RADAR der Programmteil für die Ermittlung unbekannter $Z(j)$ nicht mehr enthalten ist. Dieser freiwillige Verzicht bedeutet jedoch kaum eine wesentliche Beschränkung für das Gesamtprogramm, da die für Fall 2 erforderlichen Näherungswerte in kurzer Zeit durch eine graphische Analyse erhalten werden können.

Obwohl in den drei Fällen die Berechnung der gewünschten «besten Werte» letztlich auf die Lösung der Gl. (4) zurückgeführt wird, unterscheiden sie sich in der Gestaltung des Programmes sowie in der zur Durchführung der Rechnung erforderlichen Zeit erheblich. Dagegen sind die Dateneingabe, Datenaufbereitung und Datenausgabe davon weitgehend unabhängig. Diese Programmteile hängen dagegen von den speziellen Gegebenheiten der Zählordnung und besonderen Wünschen des Benutzers ab. So akzeptiert z.B. unser Programm RADAR II Daten, die durch Impuls- oder Zeitvorwahl am Zählgerät oder durch manuellen Betrieb der Meßanordnung erhalten wurden. Im Programmteil Datenaufbereitung werden aus den Eingabedaten die für Nulleffekt, Totzeit und Standardmessung korrigierte Aktivitätsrate sowie die den Messungen zugeordneten Gewichte berechnet. Zum Schluß werden u.a. die Eingabedaten und die ermittelten besten Werte, deren Standardabweichung sowie die für die einzelnen Messungen berechnete Aktivitätsrate ausgegeben. Wie die Erfahrungen mit RADAR zeigen, ist eine so umfassende Aus-

gabe nur in solchen Fällen erforderlich, in denen Zweifel am Ergebnis aufgetreten sind und deshalb der Ablauf der Rechnung kontrolliert werden soll. Da es jedoch nur schwer von vornherein zu übersehen ist, wann solche Zweifel auftreten, wird die ganze Liste in allen Fällen ausgegeben.

Es ist allgemein üblich, als Maß für die insgesamt erreichte Anpassung, den χ^2 -Test auszuführen. Das dabei erhaltene Resultat sollte jedoch nach unseren Erfahrungen sehr kritisch bewertet werden. Bei der Ermittlung des χ^2 -Wertes geht u. a. der Erwartungswert $s(i)$ für die Streuung der Einzelmessung ein. Berücksichtigt man bei der Berechnung von $s(i)$ nur die Statistik des radioaktiven Zerfalls und nicht die Streuung in Nulleffekt, Standard, Meßbeginn und Meßdauer, so sind alle Werte für $s(i)$ zu klein und damit χ^2 zu groß.

Ein außerhalb der Vertrauensgrenzen liegender χ^2 -Wert kann aber auch auf andere Ursachen zurückgeführt werden:

1. Fehler in der Meßanordnung,
2. Fehler in der Dateneingabe,
3. Fehler in der Zahl der Komponenten,
4. Über- oder Unterschätzung der Streuung in der Standard- und Zeit-Messung.

Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist auf Grund des berechneten χ^2 -Wertes nicht möglich. Wir haben deshalb in unser Programm RADAR einen weiteren Test aufgenommen, welcher von den normierten Differenzen $W(i)$, d. h. dem Quotienten $U(i)/s(i)$, ausgeht. $U(i)$ ist die Differenz zwischen berechneter und experimentell ermittelter Aktivitätsrate. Diese $W(i)$, deren Häufigkeitsverteilung einer Gauß-Kurve entsprechen sollte, werden in 10 Klassen einsortiert. Die Grenzen dieser Klassen sind so gewählt, daß jede Klasse 10% der Fläche einer Gauß-Kurve einschließt. Durch diese Wahl der Klassengrenzen ergibt sich, daß bei einem fehlerfreien Experiment alle Klassen gleichmäßig populierte sein sollten. Ist die Population der den großen $W(i)$ entsprechenden Klassen systematisch verschieden von der Population der anderen Klassen, so deutet dies auf einen Fehler in der Berechnung von $s(i)$ hin. Wird die Zahl der Komponenten bei der Rechnung zu klein angesetzt, so sollte sich dies in einem zusammenhängenden Bereich der Messungen durch systematische Abweichungen nach positiven oder negativen $W(i)$ bemerkbar machen. Fehler in der Meßanordnung oder in den Eingabedaten sind dagegen im allgemeinen an sporadisch auftretenden besonders großen Werten von $W(i)$ zu erkennen.

Für die Anwendung von Rechenautomaten in der Auswertung von γ -Spektren oder Abfallskurven war es

zunächst wichtig, den Nachweis zu erbringen, daß diese Analysen tatsächlich programmiert werden können. Nachdem dieser Beweis in vielen Laboratorien erbracht wurde, gilt die nächste Frage der Wirtschaftlichkeit. Abgesehen von den bereits erwähnten Vorteilen, wie Schnelligkeit der Auswertung und Genauigkeit der Ergebnisse, muß die Anwendung auch finanziell tragbar sein. Eine generelle Antwort auf diese Frage kann nicht gegeben werden, da sie von vielen speziellen Bedingungen abhängt. Um jedoch einen allgemeinen Eindruck zu übermitteln, seien einige Beispiele für die von uns benutzten Programme BRITTA und RADAR aufgeführt. Für die Analyse eines γ -Spektrums zur Berechnung der Häufigkeit $H(j)$ von insgesamt 5 Komponenten ohne Änderung der Verstärkung werden etwa 0,1 Minuten, mit Änderung der Verstärkung und Berechnung der Konstanten K_1 und K_2 in Gl. (5) aus Eichspektren etwa 5 bis 10 Minuten benötigt. Die Analyse einer Abfallskurve für ein aus 4 Komponenten bestehendes Radionuklidgemisch auf die $A(j)$ und $Z(j)$ erfordert eine Rechenzeit von etwa 3 bis 10 Minuten. Sind dagegen nur die besten Werte für die $A(j)$ zu ermitteln, so ist die Rechnung in etwa 0,3 bis 2 Minuten beendet. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf einen IBM-7074-Rechenautomaten. Nach Auskunft unseres Rechenzentrums ist die Benutzungsgebühr für diesen Automaten mit etwa DM 15,00 pro Minute anzusetzen. Demnach ergibt sich ein Preis von DM 1,50 bis 150,00 pro Analyse.

Bei der Abschätzung der sich insgesamt pro Analyse ergebenden Kosten ist noch zu berücksichtigen, daß die Daten für die Eingabe in den Rechenautomaten in der durch das Programm festgelegten Weise geordnet sein müssen. Besitzt die Meßanordnung keine automatische Registriereinrichtung, so ist es weiterhin erforderlich, daß die Daten manuell in eine von den Eingabeeinrichtungen des Rechenautomaten lesbare Form (Lochband, IBM-Karten, Magnetband) überführt werden. Der damit verbundene zeitliche und personelle Aufwand ist zu meist so groß, daß die daraus resultierenden Kosten den Preis der reinen Rechenzeit beträchtlich übersteigen. In den letzten Jahren ist deshalb die Tendenz zu erkennen, durch geeignete Apparaturen den Datenfluß von Meßanordnung und Rechenautomaten weitgehend zu automatisieren, um damit die Zeit und Kosten für diese Übertragung einzusparen.

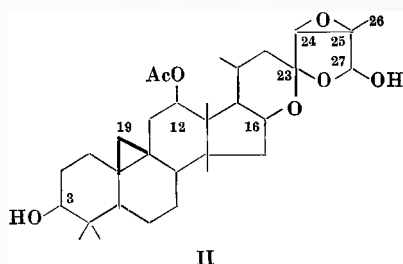
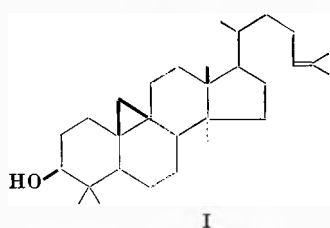
Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß es heute möglich ist, die Auswertung von γ -Spektren und Abfallskurven mittels großer, programmgesteuerter Rechenautomaten durchzuführen. Bei richtiger Anwendung der Programme und kritischer Beurteilung der Ergebnisse stellt diese Entwicklung einen echten Fortschritt in bezug auf die radiochemische Analytik dar.

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 Ausland angenommen

The Structure of Actein*

Data previously reported¹ indicated that Actein, a xyloside extracted from *Actea racemosa*,² is a cyclopropane triterpene with the same ring A and with the same position of the cyclopropane ring as in cycloartenol (I). Further investigations, here reported, led to structure (II) for acetyl acteol the genin obtained by hydrolysis of Actein



Acetyl acteol (II), $C_{32}H_{48}O_7$, ** mol.wt. 544 (mass spectrometry), m.p. 247–249° $[\alpha]_D - 80^\circ$, shows in the IR spectrum bands at 3530 (OH), 1736 and 1240 (O–Ac) cm^{-1} . In the NMR spectrum (60 Mc/sec) bands are found at δ 0,3 and 0,68 two doublets (2 H at C-19); 1,26–0,75

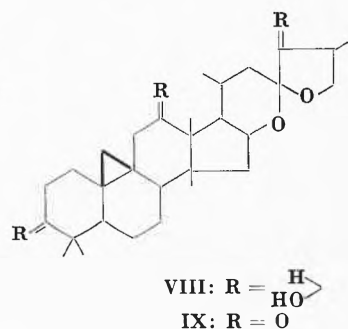
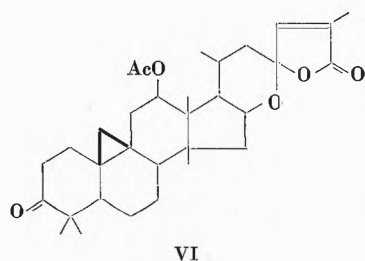
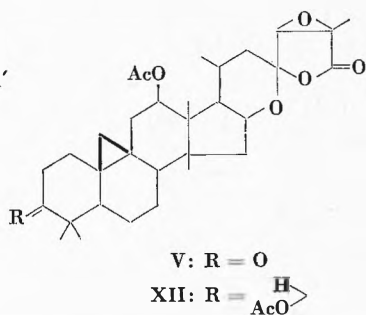
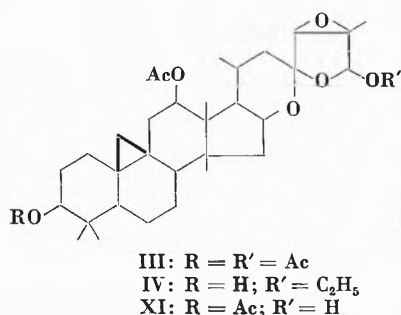
(5 Me); 1,63 (1 Me); 2,02 (Me acetate); 2,66 quartet (1 H at C-11); 3,25 broad quartet (1 H at C-3); 3,45 singlet (1 H at C-24); 4,40 multiplet (1 H at C-16); 4,88 quartet (1 H at C-12); 5,08 doublet (1 H at C-27). This last signal is simplified into a singlet after equilibration with D_2O .

Acetylation of (II) affords the triacetate (III), $C_{36}H_{59}O_9$, and treatment of (II) with ethyl alcohol in acidic medium yields the ethyl acetal (IV), $C_{34}H_{52}O_7$. This last reaction is indicative of an hemiacetal function, which must be present in a 5-membered cyclic structure since (II) gives by chromic oxidation a keto- γ -lactone (V), $C_{32}H_{44}O_7$; IR spectrum ν_{max} 1783 (γ -lactone) 1736 (acetate) 1706 (ketone) cm^{-1} .

One O atom of acetyl acteol (II) is present as an epoxy-group, conjugated in (V) with the lactone group. Acetyl acteol (II) shows a singlet at δ 3,45 probably due to a proton on a epoxy-ring, this signal is downfield shifted to δ 3,8 for γ -lactone (V). Reduction of (V) with $CrCl_2$ in acetone³ yields the unsaturated lactone (VI), $C_{32}H_{44}O_6$; UV spectrum λ_{max} 205 m μ (ϵ 12500); IR spectrum 1770 ν_{max} cm^{-1} ($\alpha - \beta$ unsaturated γ -lactone).

The NMR spectrum shows, compared with that of γ -lactone (V), the expected loss of the epoxidic proton and appearance of a vinyl proton (quartet J 1,5 c/s) at δ 6,85.

Lactone (VI) by ozonolysis followed by heating with water yields pyruvic acid (VII) isolated as 2,4-dinitrophenylhydrazone. Furthermore $AlLiH_4$ reduction of γ -lactone (V) yields (VIII), $C_{30}H_{48}O_5$, which by chromic



* Received December 28, 1966.

** Satisfactory analysis have been obtained for all compounds reported. Unless otherwise stated IR spectra were determined in KBr and NMR spectra were registered in $CDCl_3$ solution.

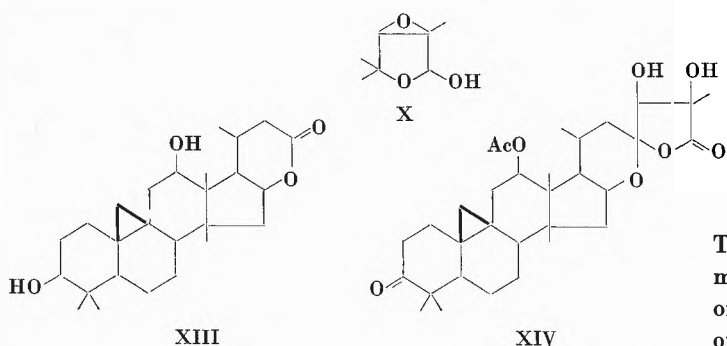
¹ S. CORSANO and L. PANIZZI, *Atti Acc. Naz. Lincei* 38 [8] (1965) 600.

² L. PANIZZI and S. CORSANO, *Atti Acc. Naz. Lincei* 32 [8] (1962) 601; H. LINDE, *Arzneimittel-Forsch.* 14 (1964) 1037.

³ W. COLE and P. L. JULIAN, *J. Org. Chem.* 19 (1954) 131.

oxidation is converted into (IX), $C_{30}H_{42}O_5$; IR spectrum ν_{max} 1768 (ketone at C-24), 1702 (ketones at C-3 and at C-12) cm^{-1} . The CO band at 1768 cm^{-1} is in agreement with the carbonyl frequency presented by tetrahydrofuranones.⁴

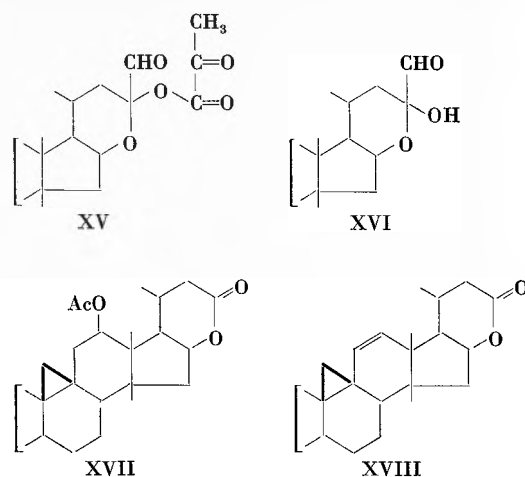
All these data clearly demonstrate the presence in the lateral chain of the group (X)



The absence of coupling in the NMR signal of the epoxy-proton at C-24 suggests that the seventh O atom could be at C-23.

The presence at C-23 of a ketal group was confirmed as follows. Mild acid hydrolysis of triacetate (III) affords (XI), $C_{34}H_{50}O_8$, which was oxidized by chromic acid to the γ -lactone (XII), $C_{34}H_{48}O_8$. (XII), by reflux in a diluted alkaline solution, gives a mixture of two compounds converted by oxidation with $NaIO_4$ to δ -lactone (XIII), $C_{26}H_{40}O_4$; IR spectrum ν_{max} 1735 cm^{-1} (δ -lactone). Thus 4 C atoms of the lateral chain are removed and C-23 is oxidized by $NaIO_4$ to the CO group of a lactone function. This last reaction is possible only if C-23 is at the oxidation stage of a keto or ketal group before the action of $NaIO_4$. The ketal group at C-23 is bound from one side to C-27, from the other side to C-16 on ring D, since the multiplet shown at δ 4,4 in the NMR spectrum of (II) is resolved in the 100 Mc spectrum of (IV) in a 1:3:3:1 quartet. The same chemical shift and the same splitting has been observed for the 16 α proton of hecogenin-acetate.⁵

The cleavage of the lateral chain has been also achieved by oxidation of the unsaturated γ -lactone (VI) with $KMnO_4$ to compound (XIV), $C_{32}H_{46}O_8$. (XIV), by oxidation with $KMnO_4$ affords, probably through the intermediates (XV) and (XVI), the δ -lactone (XVII), $C_{28}H_{40}O_5$; IR spectrum (CS_2) ν_{max} 1750 cm^{-1} (δ -lactone).



The acetate group present in Actein, must be on a six membered ring (i.e. ring A-B-C), as the IR spectrum of ketone (IX) shows, in addition to the C-24 CO band, only one strong band at 1702 cm^{-1} . Ring A is ruled out on the basis of previous investigations.¹ The proton α to the acetate group appears in the NMR spectrum of (II) as a quartet at δ 4,88 (J_1 4 c/s, J_2 9 c/s). As the X part of an ABX system this proton must have only two neighbouring protons. Thus remain positions 11 and 12 on ring C. Position 11 is excluded as (IX) shows in the UV and IR spectra no conjugation between CO group and the cyclopropane ring.⁶ Position 12 for the acetate group was demonstrated by a spin decoupling experiment on the acetate (III). Irradiation of the quartet at δ 4,91 (due to the proton α the acetate group in unknown position) caused collapse of the quartet at δ 2,66 (J_1 9 c/s, J_2 16 c/s), which was attributed to one of the protons at C-11 on the basis of the chemical shift and of the coupling constants.⁷

The location of the acetate group is confirmed by the pyrolysis of lactone (XVII), which yields by heating at 280° in vacuum the unsaturated compound (XVIII); $C_{26}H_{36}O_3$; UV spectrum λ_{max} 210 m μ (ϵ 14000) (vinyl-cyclopropane chromophore).⁸ NMR spectrum: two doublets at δ 5,31 and δ 5,86 (2 H, J 10 c/s), olefinic protons at C-11 and C-12.

S. CORSANO*, H. LINDE**, G. PIANCATELLI* and L. PANIZZI*

* Istituto di Chimica Organica dell'Università, Roma

** Pharmazeutisches Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

⁶ a) A.I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, p. 28, Pergamon Press, Oxford 1964. b) L.J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, p. 138, Methuen, London 1958.

⁷ J.L. PIERRE and P. ARNAUD, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 1690; L.H. KNOX, E. VELARDE and A.D. CROSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2533.

⁸ Y. SHIMIZU and S.W. PELLETIER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1544.

⁴ J.H. SPERNA WEILAND, H. DIJKSTRA and A.B. PICK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 651.

⁵ D.H. WILLIAMS and N.S. BHACCA, *Tetrahedron* 21 (1965) 1641.

Neues Sprühreagens zum selektiven dünn-schichtchromatographischen Nachweis Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe*

Summary

Spray solution I: benzylcyanide-acetone (1:1) plus Spray solution II: 40% benzyltrimethylammonium hydroxide in methanol are suitable for the detection of 5 pesticides containing nitro groups among 45 other active compounds. 10 of these 45 ones interfere in certain cases.

Die Janovsky-Reaktion¹ ist schon in mancherlei Abwandlung^{2, 3, 4, 5} zum Farbnachweis Nitrogruppen tragender Verbindungen angewendet worden. Erst kürzlich, als unsere eigenen Untersuchungen ebenfalls liefen, berichteten wieder AMAS und YALLOP⁶ über einige Variationen der Reagentien. Für den Nachweis von Dinitro- und Trinitroverbindungen in Explosivstoffen erhielten sie bei der Verwendung von Tetraäthylpentamin, Diäthylentriamin und Tetramethylammoniumhydroxid mit dem letzten dieser Reagentien in 25prozentiger wäßriger Lösung die besten Ergebnisse.

Tabelle 1

Nr. 1. Sprühmittel	2. Sprühmittel
1 Methyläthylketon + 40prozentige KOH (10 + 1)	—
2 Methyläthylketon	10% Na-Äthylat in abs. Äthanol
3 Methyläthylketon	Triton B*
4 20% Tetraäthylammoniumhydroxid in Wasser	Aceton-Äthanol (1:1)
5 20% Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol-Wasser (1:1)	Aceton-Äthanol (1:1)
6 Aceton-Äthanol (1:1)	Triton B*
7 Benzylcyanid-Aceton (1:1)	10% Na-Äthylat in abs. Äthanol
8 Benzylcyanid	Triton B*
9 Benzylcyanid-Aceton (1:1)	Triton B*
10 Benzylcyanid-Methyläthylketon (1:1)	Triton B*
11 Benzylcyanid-Aceton-Methyläthylketon (1:1:1)	Triton B*

* Triton B = 40% Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol

Wir prüften die in Tabelle 1 aufgeführten Sprüh-systeme für den selektiven Nachweis Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Die besten Resultate wurden mit dem System Nr. 9 erzielt: Das luftgetrocknete Dünnschichtchromatogramm wurde zuerst mit Benzylcyanid-Aceton (1:1) bis zur beginnenden Transparenz, anschließend mäßig mit 40% Benzyl-

trimethylammoniumhydroxid in Methanol besprüht. Das letztgenannte Reagens ist unter der Bezeichnung «Triton B» bekannt. Die Flecken erscheinen sofort grau bis blau-grün auf schwach bräunlichem Untergrund, verblassen nach kurzer Zeit, erscheinen aber bald wieder, und dann meist sogar etwas farbstärker.

Tabelle 2. Getestete Wirkstoffe

I Chlorkohlenwasserstoffe	
Aldrin	Shell, umkrist., F. 94–97°
Dieldrin	Marktredwitz, umkrist., F. 170–172°
Isodrin	Biolog. Bundesanstalt, reinst, Zers. > 216°
Endrin	Schering, umkrist., Zers. > 235°
Heptachlor	Cela, umkrist., F. 85–89°
Heptachlorepoxyd	Velsicol, 96,2%
Endosulfan	Shell, F. 86–96°
Telodrin	Shell, umkrist., F. 122–124°
Lindan	Marktredwitz, 99%
Hexachlorbenzol	Biologische Bundesanstalt, F. 226–227°
DDT	Schering, umkrist., F. 105–107°
DDD	Geigy, «p,p'-DDD > 99,8%»
DDE	Geigy, «p,p'-DDE > 99,3%»
Perthane	Rohm & Haas, gereinigt, F. 55–58°
Methoxychlor	Geigy, > 99,8%
II Phosphorsäureester	
Dibrom	Deutsche Ortho, 99%
Dichlorphos	Shell, «Vapona 100%»
Mevinphos	Shell, «cis-isomer-content 58,8%»
Phosphamidon	Riedel, «90% Wirkstoffgehalt»
Paraaxon	Bayer, 99%
Schradan	Koch-Light-Labors., 99%
III Monothiophosphorsäureester	
PO-Demeton	Bayer, 98%
PS-Demeton	Bayer, «Systox 90,8%»
PO-Methyldemeton	Bayer, 54,9% (Xylol-Verdünnung)
PS-Methyldemeton	Bayer, 95%
PO-Methyldemeton-sulfoxid	Bayer, «Metasystox R, 95%»
Parathion	Bayer, 94,5%
Methylparathion	Bayer, 95,8%
Fenitrothion	Bayer, «Folithion 99,6%»
Chlorthion	Bayer, 99%
Fenchlorphos	Dow, «Ronnel techn. > 90%», F. 38–41°
Fenthion	Bayer, «Lebaycid 99%»
Zinophos	American Cyanamid, 99,8%
Diazinon	Geigy, > 99,9%
Endothion	Rhône-Poulenc, 99,3%
Co-Ral	Bayer, 99%
E 838	«Potasan», F. 38–41°
IV Dithiophosphorsäureester	
Disyston	Bayer, 97,9%
Disystonsulfon	Bayer, 95%
Disystonsulfoxid	Bayer, 98%
Phorat	American Cyanamid, 98,8%
Trithion	Stauffer, 94,6%
Methyltrithion	Stauffer, 91,9%
Phencapton	Geigy, 99%
Ethion	Rhône-Poulenc, 98,1%
Dimethoat	Bayer, 95%
Formothion	Sandoz AG, 98%
Malathion	American Cyanamid, 99,5%.
	Anal. Standard
Azinphos	Bayer, «Gusathion 99%»
Delnav	Hercules, techn.

* Eingegangen am 27. Januar 1967.

¹ J. V. JANOVSKY, *Chem. Ber.* 19 (1886) 2155, 24 (1891) 971.

² T. CANBÄCK, *Svensk Kem. Tidskr.* 58 (1946) 103.

³ F. L. ENGLISH, *Anal. Chem.* 20 (1948) 745.

⁴ C. C. PORTER, *Anal. Chem.* 27 (1955) 805.

⁵ W. FBING, Dissertation D 83, TU Berlin 1960.

⁶ S. A. H. AMAS und H. J. YALLOP, *Analyst* 91 (1966) 336.

Auf diese Weise lassen sich *Parathion*, *Methylparathion*, *Fenitrothion*, *Chlorthion* und *Paraaxon* noch in Mengen bis zu 1 μ g nachweisen.

Die Phosphorsäureester Dibrom und Dichlorphos stören; sie verursachen gleiche Flecken bis hinab zu 3- μ g-Mengen. Mevinphos erscheint bis zu 3 μ g als gelber Fleck. Phosphamidon gibt sich nur ab 100 μ g mit roter Farbe zu erkennen.

Interessanterweise reagieren auch einige Wirkstoffe, deren Strukturen ein heterozyklisches System enthalten, welches seinerseits mit einer Sauerstoff-Funktion in enger Wechselbeziehung steht: Noch 1 μ g Endothion und 3 μ g Telodrin werden orange, 3 μ g Endosulfan rot gefärbt. 50 μ g Delnav erscheinen grau und 50 μ g Gusathion hellgelb.

Hexachlorbenzol benimmt sich auch hier – wie bei den meisten Gruppenreagentien – als Außenseiter. 100 μ g und mehr stören durch orangerote Färbung.

Sämtliche übrigen getesteten Wirkstoffe (vgl. Tabelle 2) geben auch in Mengengrößenordnung von 100 μ g zu keiner Färbung Anlaß. Das Sprühreagens kann somit zum weitgehend selektiven Nachweis bei dünn-schicht-chromatographischen Untersuchungen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen empfohlen werden.

Den in Tabelle 2 genannten Firmen danken wir für die freundliche Überlassung von Wirkstoffen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Fräulein M. FISCHL sei für ihre sorgfältige technische Mitarbeit besonders gedankt.

W. EBING

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)
Königin-Luise-Straße 19, 1 Berlin 33

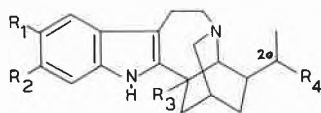
Indole Alkaloids

XIV. Structural Correlation of 20-Hydroxyconopharyngine with Ibogaline*

In a previous communication,¹ we reported the isolation of a minor indolic base $C_{23}H_{30}N_2O_5$ from *Conopharyngia jollyana* to which the 20-hydroxyconopharyngine [I] structure was assigned. The same compound was also obtained from *Conopharyngia durissima*. The amorphous base of both origin was characterized as its crystalline O-acetyl derivative [II]: $C_{25}H_{32}N_2O_6$; m.p. 124–126°; $[\alpha]_D^{25}$: –28° (chloroform, $c = 0.25$).

Structure I was established on the basis of the physical properties of the alkaloid and by comparison (mass spectrometry)¹ of II with III and IV.

We now wish to report chemical evidence to confirm structure I.

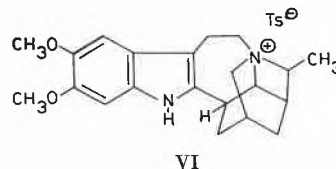


- [I] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = COOCH_3$; $R_4 = OH$
 [II] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = COOCH_3$; $R_4 = CH_3COO$
 [III] $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$; $R_3 = COOCH_3$; $R_4 = CH_3COO$
 [IV] $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = COOCH_3$; $R_4 = CH_3COO$
 [V] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = H$; $R_4 = OH$
 [VII] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = H$; $R_4 = H$. [VIIa] *idem*; $R_1 = D$
 [VIII] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = COOCH_3$; $R_4 = H$

Decarbomethoxylation of I by hydrazine hydrate² (or saponification of II followed by decarboxylation in

aqueous hydrochloric acid) afforded 20-hydroxyibogaline [V] $C_{21}H_{28}N_2O_3$ ($M = 356$ by mass spectrometry); (crystalline hydrochloride: m.p. 265–270° (dec.); $[\alpha]_D^{25}$: –26° (methanol, $c = 0.4$); I.R. spectrum ($CHCl_3$): 3470 cm^{-1} (sharp; NH), 3150 cm^{-1} (very broad; assoc. OH), 1420–1500 cm^{-1} (conopharyngine type CH_2 bands), no carbonyl absorption. Dilution experiments clearly indicate the occurrence of an intramolecular hydrogen bonding of the OH with N_β . The same hydrogen bonding is observed in the case of 20-hydroxyconopharyngine and 20-hydroxyvoacangine. V is rapidly oxidised in dilute chloroform solution (disappearance of the NH absorption³).

Tosylation of V with tosyl chloride in pyridine yielded the crystalline quaternary tosylate VI, m.p. 217–220°, which on lithium aluminium hydride reduction afforded ibogaline [VII], characterized as its hydrochloride, identical (m.p., mixed m.p., $[\alpha]_D^{20}$ and R_f) with an authentic sample obtained by decarbomethoxylation of conopharyngine² [VIII].



Furthermore, reduction of VI with lithium aluminium deuteride yielded ibogaline-20-d [VIIa]. Mass

* Received February 13, 1967.

¹ C. HOOTELE, A. MCCORMICK, J. PECHER and R. H. MARTIN, *Communication at the "Symposium über Chemie und Stereochemie der Steroide und Indolalkaloide"*, Smolenice (Czechoslovakia), September 14–18, 1965.

² U. RENNER, D. A. PRINS and W. G. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1572.

³ C. HOOTELE, R. LEVY, M. KAISIN, J. PECHER and R. H. MARTIN *Bull. Soc. Chim. Belges*, in press.

spectrometry comparison of VII and VIIa clearly shows that the deuterium atom must be located on C₂₀⁴ for it is observed that V gives ions at M (340), $M - 15$ ($M - \text{CH}_3$) and $M - 29$ ($M - \text{C}_2\text{H}_5$), while VIIa gives ions at M' (341), $M' - 15$ ($M' - \text{CH}_3$) and $M' - 30$ ($M' - \text{C}_2\text{H}_4\text{D}$). The OH group of our hydroxyconopharyngine is therefore also linked to C₂₀.

⁴ K. BIEMAN and M. FRIEDMANN-SPITELLER, *Tetrahedron Letters* n° 2 (1961) 68.

Acknowledgment

The authors wish to thank the "Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective" for financial support and the "Fonds National de la Recherche Scientifique" for the award of a fellowship to one of them (C.H.).

C. HOOTELE^{°*}, J. PECHER^{*}, U. RENNER^{**}
and R. H. MARTIN^{*}

^{°*} Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

^{*} Organic Chemistry Department, Université Libre de Bruxelles (Belgique).

^{**} Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz).

Über eine neue Katalysator-Prüfapparatur*

Summary

A new apparatus for testing single catalyst grains in continuous or pulse streams, combined with grain temperature measurement and gaschromatographic analysis, is described.

Das Bedürfnis, Katalysatoren für die heterogene Gas-katalyse auf ihr Verhalten in bezug auf Wirksamkeit, Selektivität, Adsorptions- und Desorptionseigenschaften im Dauerbetrieb zu untersuchen und mit den physikalischen Charakterisierungsgrößen, wie Porosität, spezifische Oberfläche, Röntgenstruktur usw., in eine Relation setzen zu können, führte vor einiger Zeit zur Entwicklung einer automatischen Kleinapparatur. Diese gestattet, die Untersuchungen an einem einzelnen Katalysatorkorn vorzunehmen und dabei gleichzeitig die Temperaturverhältnisse in diesem Korn laufend zu registrieren.

Neben dem üblichen Prinzip des Anströmens des Katalysators mit einem konstanten, wohldefinierten Gasgemisch bei verschiedenen Geschwindigkeiten, Temperaturen und Konzentrationen wurde die Anlage so ausgelegt, daß es auch möglich ist, einem konstanten Trägergasstrom nur stoßweise in festlegbaren Zeitabständen Eduktgemisch beizufügen. Dem aus dem Reaktor austretenden Produktenstrom können sodann periodisch mit einer automatischen Einrichtung Proben entnommen und einem Gaschromatographen zur Analyse zugeführt werden. Der ganze zeitliche Ablauf der einzelnen Operationen wird von einem Steuergerät geregelt.

Die Funktionsweise der Anlage sei anhand von Abb. 1 erklärt: Für den kontinuierlichen Dauerbetrieb wird aus einer der drei verschiedenen Gaszuführungsleitungen Gas entnommen, über ein Regelventil und ein Rotameter einem Sättiger (S) zugeführt, der sich in einem exakt geregelten thermostatierten Bad befindet. Über das kurzgeschlossene Ventil (V_1) gelangt der Eduktenstrom über einen Vorwärmer (W) in den Reaktor (R) und von dort zum geheizten Ventil (V_2), mit welchem periodisch in regelbaren Zeitabständen Gasproben in den

Gaschromatographen eingeschleust werden. Der Produktenstrom kann anschließend z.B. noch einem Absorber zugeführt werden, in welchem die kleinen Produktenmengen aufgefangen werden und so für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

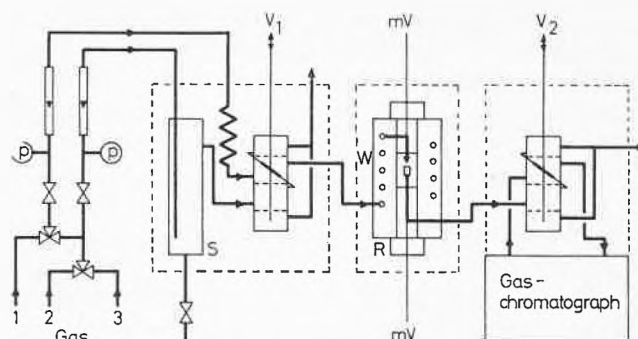


Abb. 1. Prinzipschema der Apparatur

Mit dieser Fahrweise kann das Verhalten des Katalysators, insbesondere auch seine Lebensdauer, fortlaufend und über große Zeitperioden untersucht werden, nicht zuletzt auch dadurch, daß die Anlage ohne besondere Aufsicht im Dauerbetrieb gehalten werden kann.

Für besondere Untersuchungen, wie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, Formierungsvorgänge des Katalysators usw., eignet sich speziell die periodische Beladung des Katalysators mit Eduktengemisch. Zu diesem Zweck wird ein Trägergasstrom getrennt vom Eduktengemischstrom der Anlage zugeführt. Mit Hilfe von Ventil (V_1) wird nun in bestimmten Zeitabständen eine wohldefinierte Menge Eduktengemisch in den Hauptgasstrom eingeschleust und gelangt über den Vorwärmer in den Reaktionsraum. Mittels Ventil (V_2) können nun in vorausbestimmten, mit der Einschleuszeit synchronisierten Zeitspannen Proben dem Produktenstrom entnommen und der Analyse zugeführt werden. Da beim Auslegen der gesamten Apparatur darauf geachtet wurde, eine möglichst gute Pfropfströmung in allen Apparate-

* Eingegangen am 20. Februar 1967.

teilen zu erzielen, wird es möglich, aus den Analysenergebnissen die zeitlichen Veränderungen in der Zusammensetzung des Produktstromes zu bestimmen.

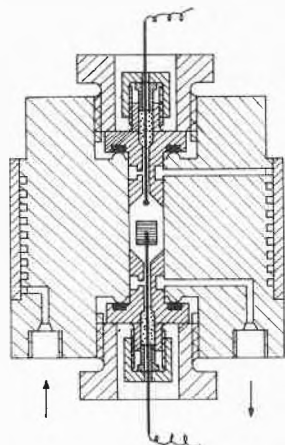


Abb. 2. Reaktor mit Vorwärmer

Der Reaktor (R) (Abb. 2) ist in seinen Dimensionen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm und einer Länge von 15 mm sehr klein gehalten. Die Gaseinführungs- und -ausführungsstellen sind strömungstechnisch so ausgebildet, daß möglichst wenig totes Volumen vorhanden ist. Das zu untersuchende Katalysatorkorn ist auf einem von unten eingeführten, 0,3 bis 0,5 mm dicken Spezialthermoelement aufgesteckt und besitzt demzufolge keinen direkten Kontakt mit der Reaktorwand. Ein zweites Thermoelement gleicher Ausführung befindet sich an der Eintrittsstelle des Gases in den Reaktor. Aus der Temperaturdifferenz dieser beiden Thermoelemente (Differenzschaltung) kann die Erwärmung bzw. der Temperaturverlauf im Katalysatorkorn gemessen und registriert werden.

Die Steuergeräte für Thermostat, Sättiger, Reaktorofen und Heizung von Ventil (V_2) sowie die umfangreichen elektrischen Schaltungen für die verschiedenen

Zeitgeber sind in einem besonderen Steuerblock untergebracht. Eine Gesamtansicht der Anlage zeigt Abb. 3.

Über detaillierte Untersuchungen und Ergebnisse mit dem Gerät soll später berichtet werden. Hier sei ledig-



Abb. 3. Gesamtansicht der Anlage

lich festgehalten, daß Veränderungen in der Wirkungsweise einer katalytischen Masse im Verlaufe der Anfah- und Formierungszeit wie im Falle von Aktivitätsabnahmen durch Vergiftungen oder Rekristallisationserscheinungen deutlich feststellbar sind. Ebenso können in gewissen Fällen, wie z. B. bei selektiven Oxydationsvorgängen, aus den sich zeitlich folgenden Temperaturspitzen und den korrespondierenden gaschromatographischen Analysen Anhaltspunkte über die sich am Katalysatorkorn vollziehenden Einzelvorgänge gewonnen werden.

Herrn H. MÜLLER, Chef der Werkstätte des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH, und seinen Mitarbeitern sei für die sorgfältige Ausführung der Apparatur bestens gedankt.

A. GUYER jr.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der ETH, Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Prof. Dr. A. STOLL, Präsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG, Basel, erhielt von der Medizinischen Fakultät der Universität Barcelona die Würde eines Ehrendoktors.

Die Polytechnische Schule der Universität Lausanne (EPUL) verlieh den Titel eines Ehrendoktors an Dr. GÉRARD DE SENARCLENS, Direktor der Isola-Werke in Breitenbach, für seine bedeutenden wissenschaftlichen und technischen Arbeiten auf dem Gebiet der Isolationsmaterialien.

Prof. Dr. F. WESSELY, Vorstand des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Wien, wurde für seine Forschungen auf dem Gebiet der Synthese von pharmakologisch wichtigen Stoffen mit der Wilhelm-Exner-Medaille ausgezeichnet.

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft hat Dr. ERICH SCHOTT, Bevollmächtigter der Carl-Zeiß-Stiftung, Senior des

Vorstandes der Jenaer Glaswerke Schott & Gen. in Mainz und Honorarprofessor an der Universität Mainz, in Anerkennung seiner Verdienste um Glasforschung und Technologie die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille in Gold verliehen.

Universität Basel. Dr. A. MARXER, Honorarprofessor an der Universität Bern, wurde ein Gastlehrauftrag über ausgewählte Kapitel der Arzneimittelsynthese erteilt. – Dr. THOMAS KADEN hat sich für das Gebiet der anorganischen Chemie habilitiert.

Universität Bern. Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Redaktor der *Chimia*, wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für organische Chemie, insbesondere Proteinchemie, befördert. Ebenfalls zu ordentlichen Professoren wurden ernannt: Prof. Dr. K. HUBER für physikalische Chemie, insbesondere Thermodynamik und Elektrochemie, und Prof. Dr. K. P. MEYER, Direktor des Instituts für angewandte Physik.

Universität Zürich. Dr. G. RASCHE hat sich für das Gebiet der theoretischen Physik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. D. ARIGONI wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für das bisherige Fachgebiet der speziellen organischen Chemie befördert. – Es haben sich habilitiert: Dr. RICHARD MÜLLER für Experimentalphysik, Dr. RUDOLF NITSCHKE für Kristallographie und Dr. JOSEF SEIBL für das Gebiet der Massenspektrometrie. – Auf den 1. April 1967 haben ihren Rücktritt erklärt: Prof. Dr. H. GESSNER, Titularprofessor für allgemeine Kolloidchemie, und Prof. Dr. P. STOLL, Titularprofessor für Kernphysik.

J.R. Geigy AG, Basel. Der Verwaltungsrat hat dem Ersuchen von Dr. E. HOCKENJOS um Entlastung vom Amt des Vizepräsidenten unter Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen und Dr. LOUIS VON PLANTA zum neuen Vizepräsidenten des Verwaltungsrates gewählt.

Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz. In Ausführung von Artikel 38 des Atomgesetzes hat der Bundesrat mit Wirkung ab 1. Januar 1967 die Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz als beratendes Organ des Eidgenössischen Departements des Innern eingesetzt. Die Kommission prüft Fragen, die ihr im Zusammenhang mit dem Vollzug der Strahlenschutzverordnung vorgelegt werden. Sie kann ihrerseits dem Eidgenössischen Departement des Innern Vorschläge und Anträge unterbreiten. Präsident der Kommission ist Prof. Dr. G. WAGNER, Zürich. Als Mitglieder für die bis 31. Dezember 1968 laufende Amtsperiode wurden bezeichnet: H. H. BRUNNER, Wü-

renlingen; E. BITTERLI, Zürich; Dr. R. BOSSHARD, Luzern; Professor P. DINICHERT, Neuchâtel; Professor D. HÖGGER, Zürich; R. HORNUNG, Winterthur; Professor O. HUBER, Fribourg; Dr. F. KÖNIG, Lyß; Professor P. LERCH, Lausanne; Dr. H. LÜTHI, Basel; Professor J. H. MÜLLER, Zürich; Dr. L. PERRELET, Bern; Dr. U. PFÄNDLER, La Chaux-de-Fonds; Dr. H. R. RENFER, Bern; E. RUCKSTUHL, Luzern; Professor M. SCHÄR, Zürich; Dr. K. SCHNYDER, Bern; Dr. M. SEMPET, Baden; Dr. P. STEINER, Basel; Dr. P. SUTER, Zürich; Dr. B. WEDER, Bern; Dr. P. WENGER, Genève; Dr. J. WÜRSCH, Basel; Dr. P. COURVOISIER, Würenlingen, und Dr. W. STURM, Bern.

Ein Walther-Bauersfeld-Gedächtnispreis. Die Firma Carl Zeiß in Oberkochen hat einen Preis in der Höhe von 25 000 DM gestiftet, der vor allem an jüngere Wissenschaftler verliehen werden soll für einmalige Verdienste auf den Gebieten der Ingenieurwissenschaften, und zwar insbesondere schöpferisch konstruktive Leistungen oder die Schaffung der dazu notwendigen theoretischen Grundlagen. Der Preis wurde nach dem langjährigen Geschäftsleiter der Firma Carl Zeiß, Prof. Dr. WALTHER BAUERSFELD, besonders bekannt als Erbauer des Planetariums, benannt.

† *J. R. Oppenheimer.* Im Alter von 63 Jahren ist der Physiker J. ROBERT OPPENHEIMER, zuletzt Professor für theoretische Physik und Leiter des Institute for Advanced Studies in Princeton (USA), gestorben, der maßgeblich an der Herstellung der ersten Atombombe beteiligt war.

Informations Informationen Notizie

Die 51. Schweizer Mustermesse findet in Basel vom 15. bis 25. April 1967 statt. Auf einer Fläche von 162 500 m² werden 2600 Aussteller vereinigt sein.

Der Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum «Technorama» führt am 21. April 1967 im großen Saal des Restaurants «Wartmann» in Winterthur seine 11. Generalversammlung durch. Auskunft: c/o Gebrüder Sulzer AG, Winterthur.

2. Europäisches Symposium «Süßwasser aus dem Meer». Infolge eines Datenkonflikts mit der vor kurzem bekanntgegebenen «Water for Peace»-Konferenz in Washington wird das 2. Europäische Symposium «Süßwasser aus dem Meer» um eine Woche vorverlegt. Demzufolge findet es vom 9. bis 12. Mai 1967 in Athen statt. Die 2. Mitteilung, die das Programm enthält, wird Interessenten auf Anforderung vom Sekretariat der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», Postfach 1199, Athen-Omonia (Griechenland), zugestellt.

Achema 67. Das Programm der Achema 67, 15. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen und Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main vom 21. bis 29. Juni 1967, mit den Unterlagen für die definitive Anmeldung, ist erschienen. Auskunft erteilt die Dechema, Postfach 7746, 6 Frankfurt am Main.

Internationales Symposium über Proteinnahrungsmittel und -konzentrate. Der Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi (Indien), veranstaltet in Zusammenarbeit mit den National Institutes of Health (USA) und der Association of Food Technologists (Indien) dieses Symposium, das vom 27. Juni bis 4. Juli 1967 am Central Food Technology Research Institute in Mysore (Indien) stattfindet. Auskunft und Anmeldung bis spätestens 31. März 1967 bei Dr. B. L. AMLA oder Dr. T. N. R. RAO, International Protein Symposium, Central Food Technological Research Institute, Mysore-2 (Indien).

XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Vom 7. bis 12. August 1967 findet in Debrecen (Ungarn) das XIV. Collo-

quium Spectroscopicum Internationale statt. Folgende Themen werden behandelt: Optische Emissionsspektroskopie, Röntgenspektroskopie, Absorptionsspektroskopie, andere Methoden. Während der Tagung soll eine Ausstellung moderner Apparaturen und Zusatzgeräte gezeigt werden. Interessenten wenden sich an das Organisationskomitee des XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Szabadsag tér 17, Budapest V (Ungarn).

Chemie der organischen Peroxide. Zu diesem Thema veranstaltet das Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Zusammenarbeit mit der Chemischen Gesellschaft in der DDR ein internationales Symposium, das vom 13. bis 15. September 1967 in Berlin-Adlershof stattfindet. Auskunft und Anmeldung bei Dr. MANFRED SCHULZ, Institut für Organische Chemie der DADW, Rudower Chaussee, 1199 Berlin.

Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik. Die 50. Jahresversammlung der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik findet vom 4. bis 8. September 1967 in Nürnberg statt. Hauptthema: Spätes Mittelalter und Renaissance. Auskunft und Anmeldung bei Dr. A. HERRMANN, Institut für Geschichte der Naturwissenschaft der Universität München, Deutsches Museum, D-8 München 26.

Eine Internationale Konferenz über die Anwendung von Radioisotopen in der Pharmakologie findet vom 20. bis 23. September 1967 in Genf statt. Auskunft erteilt Prof. Dr. B. GLASSON, Pavillon des Isotopes, boulevard d'Yvoy 20, 1211 Genève 4.

Abwasserbiologischer Herbstkurs. Die Bayerische Biologische Versuchsanstalt in München führt in der Zeit vom 2. bis 6. Oktober 1967 den abwasserbiologischen Herbstkurs 1967 mit dem Thema «Tropfkörper und Belebungsbecken» durch. Die Leitung hat Prof. Dr. H. LIEBMANN. Auskunft und Anmeldung bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22.

INEL 1967. In den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 14. bis 18. November 1967 die dritte Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik (INEL) statt. Sie wird dieses Jahr ein wesentlich erweitertes Angebot mit mehreren neuen Spezialgebieten umfassen.

19. CITCE-Tagung. Die 19. Plenartagung des Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique (CITCE) wird in Detroit (Michigan, USA) vom 22. bis 27. September 1968 abgehalten. Es werden Symposien über folgende Themen stattfinden: 1. Elektrokristallisation. 2. Adsorption an Elektroden. 3. Neue Instrumentalmethoden in der Elektrochemie. Weitere Informationen sind erhältlich bei Dr. S. E. BEACOM, Electrochemistry Department, Research Laboratories, General Motors Corporation, 12 Mile and Mound Roads, Warren, Michigan 48090 (USA).

Structure and Bonding ist der Titel einer im Verlag Springer, Heidelberg, neu erscheinenden Publikationsfolge, herausgegeben von C. K. JØRGENSEN, J. B. NEILANDS, R. S. NYHOLM, D. REINEN und R. J. P. WILLIAMS. Sie nimmt Arbeiten aus allen Gebieten der modernen anorganischen und physikalischen Chemie sowie der Biochemie auf, die sich mit dem Problem der chemischen Struktur und Bindung befassen. Der erste Band im Umfang von 281 Seiten ist bereits erschienen und kostet DM 48,-. Weitere Bände werden in zwangloser Folge herausgebracht. Manuskripte können an einen der Herausgeber gesandt werden. Die Adresse von Dr. C. K. JØRGENSEN lautet: Cyanamid Research Institute, route de la Capite 91, 1223 Cologny-Genève.

Journal of Molecular Structure. Im Verlag Elsevier, Amsterdam, wird diese neue Zeitschrift in zweimonatlicher Folge herauskommen. Beiträge können an die Herausgeber gesandt werden, die auch weitere Auskunft geben können: Prof. W. J.

ORVILLE-THOMAS, Royal College of Advanced Technology, Salford (Great Britain), und Prof. J. LECOMTE, Laboratoire de Recherches Physiques de la Faculté des Sciences de Paris, quai St-Bernard 9, Paris 5^e (France).

Current Contents of Chemical Sciences. Das Institute for Scientific Information in Philadelphia (USA) gibt ab Januar 1967 wöchentlich eine Schrift *Current Contents of Chemical Sciences* (CCCS) heraus, die den Chemiker über die neuen Publikationen informiert und damit das Literaturstudium wesentlich erleichtert. Interessenten erhalten nähere Auskunft beim Institute for Scientific Information, 325 Chestnut Street, Philadelphia, Pennsylvania 19106 (USA).

New Trends in Chemistry Teaching. Unter diesem Titel will die UNESCO demnächst eine Schrift herausgeben, die den in Chemie unterrichtenden Lehrern und Dozenten bei der Entwicklung ihrer Lehrmethode behilflich sein soll. Der Herausgeber arbeitete eng mit dem Komitee für Chemieunterricht der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) zusammen. Weitere Ausgaben sind geplant. In Europa und Nordamerika wird der Band im Buchhandel erhältlich sein.

Forschungszentrum für elektronische Datenverarbeitung. Die IBM World Trade Corporation kündigt die Eröffnung eines Europäischen Forschungs- und Ausbildungszentrums für Datenverarbeitungsingenieure in Genf an. Als Leiter dieses «European Systems Research Institute», das ein Novum für Europa darstellt, ist der frühere stellvertretende Generaldirektor der IBM Italien und Dozent für Mathematik an der Universität Rom, Dr. C. SANTACROCE, gewählt worden.

Steigender Verbrauch von Radioisotopen. Das Oak Ridge National Laboratory verkaufte im Jahre 1966 Radioisotope mit einer Gesamtaktivität von 2611 000 Curie (5322 Lieferungen). Im Jahre 1965 waren es 1280 701 Curie.

Der Schweizerische Chemiker-Verband führt das

4. Symposium über makromolekulare Stoffe (vernetzte Kunststoffe)

zu Ehren von Herrn Prof. Dr. H. HOPFF, ETH Zürich, am 7./8. September 1967 in Zürich durch.

Es werden Hauptvorträge durch eingeladene Referenten über Morphologie, Technologie, Synthese und Physik der vernetzten Kunststoffe gehalten. Es ist außerdem beabsichtigt, eine beschränkte Zahl von Originalmitteilungen (Vortragsdauer: 15 Minuten) zuzulassen.

Kongreßsprachen: deutsch, französisch, englisch

Wir laden Interessenten, die eine kurze Mitteilung vortragen möchten, zur Anmeldung mit Titel und Inhaltsangabe (maximal 1 Schreibmaschinenseite) ein.

Anmeldung bis spätestens 15. Mai 1967 an Dr. KURT MOSER, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, 3012 Bern

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 27. Januar 1967

J. D. DUNITZ (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Die Konformationen der mittleren Ringe*

Röntgenuntersuchungen verschiedener kristalliner Derivate von Cycloalkanen haben die stabilen Konformationen der 8,9,10,12- und 14-gliedrigen Ringe offenbart. Im Falle der gespannten Ringe (8, 9, 10) sind diese Konformationen durch große CCC-Winkel, energetisch ungünstige Torsionswinkel und durch starke transannuläre Wechselwirkungen zwischen nicht-

gebundenen Wasserstoffatomen gekennzeichnet. Berechnungen unter Verwendung semiempirischer Potentialfunktionen wurden für die Cycloalkane von HENDRICKSON¹, WIBERG² und von BIXON und LIFSON³ durchgeführt; sie lieferten Ergebnisse, die mit den experimentell beobachteten Konformationen und Spannungsenergien⁴ übereinstimmen.

¹ *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4854.

² *ibid.* 87 (1965) 1070.

³ *Tetrahedron* 23 (1967) 769.

⁴ Coops und Mitarbeiter, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 1226.

Die stabile Cyclodecan-Konformation weist sechs intraanulare C—H-Bindungen auf. Man kann zeigen, daß in 1,1,2,2- und 1,1,5,5-tetrasubstituierten Cyclodecanen in der stabilen Konformation zwangsläufig wenigstens ein Substituent eine intraanulare Position einnehmen muß. Die Röntgenanalyse eines 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecanderivates hat zur Auffindung zweier neuer 10-Ringkonformationen geführt, die um 2 bis 3 kcal/Mol stärker gespannt sind als die stabile Konformation.

In der Reihe der 1,1,4,4-Tetramethylcyclodecene⁵ unterscheiden sich die verschiedenen Isomeren merklich in ihrer Stabilität und in ihren chemischen Eigenschaften. Diese Unterschiede sind konformationsbedingt, und Kristallstrukturanalysen einiger solcher Olefine (als AgNO₃-Komplexe) haben zu einem Verständnis ihres Verhaltens geführt.

⁵ SICHÉ et al., *Tetrahedron* 22 (1966) 659.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Sitzung vom 1. Februar 1967 in Lausanne

H. GRISEBACH (Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen der Universität Freiburg im Breisgau), *Neuere Untersuchungen zur Biosynthese der Flavonoide*

Chalkone bzw. die mit ihnen im enzymatischen Gleichgewicht stehenden Flavanone können als zentrale Zwischenstufen der Flavonoid-Biosynthese angesehen werden. Der Einbau isopenmarkierter Chalkone/Flavanone mit geeigneter Substitution in verschiedene Flavonoide und Isoflavonoide wurde gezeigt. Eine Schwierigkeit bereitet dabei der Befund, daß Chalkone von der Pflanze auch abgebaut werden können, wobei eines der Abbauprodukte eine Zimtsäure ist. Der Beweis des intakten Einbaus eines Flavanons in verschiedene Flavonoide gelang jedoch mit Hilfe einer mehrfach markierten Verbindung.

Weiterhin wurde gezeigt, daß (—)(2S)5,7,4'-Trihydroxyflavanon stereospezifisch in Cyanidin und Quercetin bei Buchweizenkeimlingen und in Biochanin A bei Kichererbsenkeimlingen eingebaut wird, während der Einbau der entsprechenden (+)-Verbindung sehr wahrscheinlich nur über eine Racemisierung verläuft.

Bei der Umwandlung von 4,2',4',6'-Tetrahydroxychalkon- $[\beta\text{-}^{14}\text{C}-\beta\text{-T}]$ in Taxifolin bei *Chamaecyparis obtusa* bleibt das T/¹⁴C-Verhältnis konstant. Der Übergang Flavanon → 3-Hydroxyflavanon kann daher nicht über die Stufe der Flavone durch Wasseranlagerung verlaufen, sondern erfolgt wahrscheinlich durch stereospezifische Oxydation der Flavane am C-3.

Die Untersuchungen über die Bedeutung der Dihydroflavonole als Zwischenstufen der Flavonoide-Biosynthese ergaben, daß 3,5,7,4'-Tetrahydroxyflavanon-[T] eine sehr gute Vorstufe für Cyanidin und Quercetin ist, aber nur ein insignifikanter Einbau in das Isoflavon Biochanin A erfolgt. Auch Flavone bilden sich nicht aus Dihydroflavonolen (durch Wasserabspaltung), sondern durch Dehydrierung aus Flavanonen, wie der konkurrierende Einbau von 5,7,4'-Trihydroxyflavanon-[¹⁴C] und 3,5,7,4'-Tetrahydroxyflavanon-[T] in das Apigenin bei *Petersilie* beweist.

Nach eingehender Prüfung verschiedener potentieller Vorstufen für die Biosynthese der Isoflavone lassen sich Chalkon-epoxide, Flavone, Flavonole und Dihydroflavonole als Vorstufen ausschließen. Sehr wahrscheinlich erfolgt die unter Arylwanderung verlaufende Umlagerung zu den Isoflavonen auf der Stufe der Flavanone. Eine derartige Umlagerung läßt sich auch *in vitro* durch Einwirkung von Pb-tetraacetat auf Flavanone erreichen.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse läßt sich ein biogenetischer Zusammenhang zwischen den einzelnen Flavonoidklassen postulieren, der auch mit den genetischen Daten gut übereinstimmt. Auf enzymatischer Ebene ist jedoch bisher nur die kürzlich von WONG angereicherte Chalkon/Flavanon-Isomerase bekannt.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1966, kumulativ für Januar–Dezember 1966, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1966	Dezember 1965	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1965
Maschinen und Apparate	328 305	24,5	3 177 613	323 150	24,8	2 872 391
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	80 245	6,0	810 124	78 563	6,0	752 015
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	64 743	4,8	606 802	56 134	4,3	555 049
Diverse Fahrzeuge	12 044	0,9	103 916	10 968	0,8	87 316
Diverse Metalle	75 474	5,6	890 684	75 587	5,8	783 044
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	40 827	3,1	517 296	40 618	3,1	500 305
Uhren	205 837	15,4	2 034 060	184 103	14,1	1 798 473
Chemische Erzeugnisse	259 320	19,4	2 861 939	272 884	20,9	2 576 998
Textilien*	116 496	8,7	1 375 716	115 526	8,9	1 289 305
Erzeugnisse übriger Industrien	154 900	11,6	1 825 618	148 000	11,3	1 646 153
Total	1 338 191	100,0	14 203 768	1 305 533	100,0	12 861 049

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

+ 2,5 %

+ 10,4 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Dez. 1966	Dezember 1965	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Dez. 1965
Maschinen und Apparate	160 732	10,8	1 800 830	155 617	10,8	1 646 832
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	80 016	5,4	825 332	74 017	5,1	746 169
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	33 335	2,2	395 679	28 616	2,0	311 667
Diverse Fahrzeuge	106 746	7,2	1 460 695	101 687	7,0	1 411 609
Diverse Metalle	179 352	12,1	1 991 378	169 074	11,7	1 947 670
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	52 765	3,6	625 092	49 314	3,4	513 168
Uhren	9 111	0,6	88 524	7 063	0,5	75 062
Chemische Erzeugnisse	158 313	10,7	1 789 369	145 249	10,0	1 690 999
Textilien*	129 819	8,7	1 539 832	123 040	8,5	1 453 579
Erzeugnisse übriger Industrien	573 942	38,7	6 487 807	591 832	41,0	6 132 527
Total	1 484 131	100,0	17 004 538	1 445 509	100,0	15 929 282

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
 * Ohne Position 5910.01

+ 2,7 %

+ 6,7 %

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1966, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1966	Total Jan.-Dez. 1966	Dezember 1965	Total Jan.-Dez. 1965	Dezember 1966	Total Jan.-Dez. 1966	Dezember 1965	Total Jan.-Dez. 1965
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3 223	44 758	4 028	41 056	20552	185396	15 048	177 538
Organische chemische Erzeugnisse	29	104 255	900 361	103 318	815 432	44 326	539 162	37 165	517 892
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	45 876	623 522	52 499	569 968	10 382	107 303	12 728	96 897
Düngemittel	31a	405	4 571	476	4 199	5 086	47 240	5 636	47 543
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	53 694	680 576	58 894	627 843	11 193	133 259	9 421	131 365
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	10 095	119 930	9 856	111 508	4 670	68 596	5 711	61 905
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5 189	69 027	5 364	57 467	3 499	45 836	3 681	43 205
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	724	7 498	693	6 815	1 884	19 870	1 763	16 498
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	349	3 204	584	3 216	308	4 205	146	4 406
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	71	465	25	254	445	6 680	590	5 070
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	18 323	203 887	21 374	156 981	9 245	115 487	8 838	98 620
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	13 099	160 699	12 562	141 708	28 460	319 732	26 630	290 182
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4 017	43 441	3 211	40 551	18 263	196 603	17 892	199 878
Total		259 320	2 861 939	272 884	2 576 998	158 313	1 789 369	145 249	1 690 999

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

- 5,0 % + 11,1 %

+ 9,0 % + 5,8 %

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 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.

Finnland

Seit dem 1. Januar 1967 können u. a. nun auch Weinstein, Fischleim, Anhydritkalk, Toluol, Xylol und Methanol lizenzfrei nach Finnland eingeführt werden.

Israel

Das israelische Ministerium für Handel und Industrie hat mit Wirkung vom 1. Januar 1967 an die bisherigen Einfuhrbeschränkungen u. a. für folgende Waren aufgehoben: Schönheitspflegemittel, Haarsprays, Lippenstifte, Nagellack, Augen-Make-up, Parfum und Toilettenwasser sowie Farbstoffe.

Peru

Wie die Generaldirektion für Steuerrecht am 12. Dezember 1966 bekanntgab, entfällt künftig die Stempelsteuer auf Handelsrechnungen von Importwaren, für die bereits bei der Einfuhr die zusätzliche Wertsteuer entrichtet wurde. Die Rechnungen werden in diesem Falle bei der Abrechnung der Stempelsteuer mit der Nummer der «Poliza de consumo» versehen.

Chile

Im chilenischen Staatsblatt vom 4. Januar 1967 ist ein Dekret veröffentlicht worden, wonach der neue Zolltarif in Kraft gesetzt wurde. Der neue Tarif ist nach dem Brüsseler Zolltarifschema konzipiert. In die Zollsätze sind die bisherigen

Zusatzabgaben auf Einfuhrwaren, die Einfuhr- und Luxussteuer sowie verschiedene andere Einfuhrnebenabgaben eingebaut worden.

Syrien

Durch eine weitere Verordnung wurden nunmehr u. a. auch kosmetische Erzeugnisse in die Liste der Waren aufgenommen, deren Einfuhr unzulässig ist.

Ecuador

Gemäß Dekret vom 10. Dezember 1966 ist die Depotpflicht für eingeführte Medikamente, die von Institutionen der Sozialfürsorge und des sanitären Dienstes verwendet werden, aufgehoben worden.

Argentinien

Ab 23. November 1966 können u. a. verschiedene Chemikalien sowie Insektenbekämpfungsmittel zollfrei eingeführt werden.

Süd-Vietnam

In die Liste der «Open General Licence»-Liste sind nunmehr auch abgepackte pharmazeutische Rohstoffe und Substanzen aufgenommen worden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Atomic Absorption Spectroscopy. Von J. W. ROBINSON. XI + 204 Seiten. Verlag Dekker, New York 1966. Gebunden \$ 9.75. – Im heutigen Zeitpunkt sind neben den seltenen Erden etwa 45 Elemente quantitativ mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie erfassbar. Die Methodik beruht auf der Messung der Absorption von Strahlung, die normalerweise durch Anregung des zu bestimmenden Elementes erzeugt wird und durch die atomar vorliegende Probe dringt. Im vorliegenden Bändchen werden die physikalischen Grundlagen dieses Verfahrens in sehr elementarer Form dargelegt. Besonderes Gewicht legt der Autor anschließend auf die notwendige Instrumentierung wie Strahlungsquellen (z. B. Hohlkathoden), Einrichtungen zur Probenverdampfung (Brenner), optische Systeme und die Beeinflussung der Messung durch die damit verknüpften analytischen Parameter. Offensichtlich hat der Autor eine sehr klare Darstellung angestrebt. Diese Zielsetzung hat er auch erreicht, allerdings hat er dazu recht viel Raum benötigt. Sehr oft sind Wiederholungen anzutreffen, die so weit getrieben sind, daß die eine Seite beanspruchende Figur eines (vom Verfasser entwickelten) Brenners als Figur 2.10 auf Seite 35 und in identischer Aufmachung als Figur 3.6 auf Seite 87 wiederzufinden ist. – Ungefähr die Hälfte des Bandes ist der Behandlung der analytischen Anwendung gewidmet und ist nach den bisher mit Hilfe der Atomabsorption erfaßten Elementen geordnet. Dieser sehr übersichtlich angeordnete Teil, der wertvolle Literaturangaben enthält, dürfte für den analytischen Chemiker von großem Interesse sein. Leider werden die darin ebenfalls enthaltenen nützlichen Angaben über kommerzielle Geräte sehr bald veraltet sein. – Das Werk richtet sich eindeutig an analytisch orientierte Chemiker. Für diese ist es als einfache Einführung sowie als Nachschlagewerk über erfolgreiche Anwendungen der Atomabsorptions-Spektroskopie bestens zu empfehlen.

W. Simon

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3., völlig neu gestaltete Auflage. 17. Band. *Terpentinölprodukte bis Uran und -verbindungen.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 790 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1966. Gebunden DM 182,-. – Vier Abschnitte des Bandes befassen sich mit Thematika, die in das Interessengebiet des Textilchemikers fallen. Die

Behandlung der Stichworte «Textilbleiche» (18), «Textildruck» (64), «Textilhilfsmittel» (65) und «Textiltechnik» (77), nehmen zusammen mehr als ein Viertel des Bandes in Anspruch (Seitenzahl in Klammern beigefügt). Die jedem Kapitel vorangestellten Inhaltsangaben erleichtern den Überblick in erheblichem Ausmaß. – Der Abschnitt «Tonindustrie» (132) geht ausführlich auf alle Erzeugnisse ein, die heute unter dem Begriff «Keramik» zusammengefaßt werden. Die Ausführungen werden durch das weitere Stichwort «Tonminerale» (14) ergänzt. Den chemischen Elementen «Thallium» (11), «Thorium» (24), «Titan» (25) und «Uran» (50) und ihren Verbindungen sind vier Kapitel im Umfang von total 110 Seiten gewidmet. In der Abhandlung über Uran kommt die unaufhaltsame und stürmische Weiterentwicklung in Chemie und Technik gegenüber der geruhsam anmutenden Epoche vor dem Zweiten Weltkrieg zum Ausdruck. – Der Abschnitt «Terpentinölprodukte» läßt den Rückgang der ursprünglichen Bedeutung der Terpentinöle als Lösungs- und Verdünnungsmittel erkennen und zeigt die Verlagerung deren Anwendung (z. B. Herstellung von Riechstoffen, Arzneimitteln, Desinfektionsmitteln, Textilhilfsmitteln, Lackharzen, Kunststoffen u. a.). Der Beschreibung der «Trocknenden Öle» hat der «Ullmann» 46 Seiten reserviert. Dem Abschnitt «Treibstoffe» (36) kommt im Zeitalter der Motorisierung besondere Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang ist auch die Abhandlung «Tetraäthyl- und Tetramethylblei» erwähnenswert, welche auf die technisch wichtigen Benzin-Antiklopffmittel eingeht. Unter «Tierarzneimittel» (36) geht die Encyklopädie auf die Infektionen durch Parasiten und Bakterien und auf die Methoden zu deren Bekämpfung ein. Die Darstellung der «Therapeutischen Hilfsmittel» befaßt sich mit den Verbandsmaterialien, dem chirurgischen Nahtmaterial und plastischen Massen. – Im vorliegenden Band sind insgesamt 31 Stichworte angeführt, auf die nicht im einzelnen eingegangen werden kann. – Der Referent möchte erneut den Wert lexikalischer Werke vom hohen Niveau des «Ullmann» hervorheben, welche einerseits dem Leser eine rasche Orientierung auf «Fremdland» ermöglichen, ihm aber andererseits die notwendigen bibliographischen Hinweise für ein tiefergehendes Studium des interessierenden Themas in der Spezialliteratur liefert.

H. Ammann

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTTMER), Vol. 10. Herausgeber: A. STANDEN. XIV + 938 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 373 s (Subskription 300 s). – Im vorliegenden 10. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology*, der in erfreulich kurzer Zeit nach dem 9. Band erschienen ist, werden die Stichworte «Food Additives» bis «Heterocyclic Compounds» behandelt. Besonders hervorzuheben sind die Kapitel über: Formaldehyde, Friedel-Crafts Reactions, Fungicides, Grignard Reaction und Heterocyclic Compounds. Auch an diesem Band haben viele Spezialisten aus Wissenschaft und Industrie – insgesamt 58 – mitgearbeitet, wodurch eine zuverlässige Darstellung der einzelnen Sachgebiete gewährleistet ist. – Bei den Friedel-Crafts-Reaktionen ist auf Seite 157 leider die historische Entwicklung nicht richtig wiedergegeben. Die Umsetzung von Cyclohexan mit Acetylchlorid ist bereits in den *Ber. dtsch. chem. Ges.* 65 (1932) 482 vom Rezensenten beschrieben, während NENITZESCU und JONESCU über die gleiche Reaktion in den *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69 (1936) 1820 referiert haben. Die Anwendung der Gattermann-Koch-Reaktion auf Alkane ist ebenfalls vom Rezensenten schon 1931 in den *Ber. dtsch. chem. Ges.* 64 (1931) 2739 erwähnt. Die entsprechenden Patente, DRP 512718 (U.S. Pat. 1001801) wurden schon 1927 eingereicht. – Sonst ist die Darstellung der einzelnen Kapitel auf dem modernsten Stand, so daß sich der vorliegende 10. Band würdig an die bereits erschienenen anreicht. Er wird jeder größeren Fachbibliothek zur Zierde gereichen.

H. Hopff

Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches, Vol. III: *Coal, Tars and Pitches*. Von A. J. HOIBERG. XVI + 585 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 190 s. Mit dem vorliegenden dritten Band wird die Übersicht über die bituminösen Materialien abgeschlossen. Die allgemeine Anordnung des Bandes III ist etwa dieselbe wie die von Band II und umfaßt sowohl die Geschichte wie die Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen der Bitumina. Die einzelnen Kapitel werden von 16 Fachleuten des Gebietes behandelt, wobei die Entwicklung in den verschiedenen Ländern kritisch beleuchtet wird. Es wird besonders auf die englischen, deutschen und amerikanischen Verhältnisse eingegangen. Der vorliegende Band behandelt die Steinkohlenteere, Wassergas- und Ölgasteere und ihre Pechsorten. Diese Produkte, die in ihren Eigenschaften von den gewöhnlichen Asphalten stark abweichen, haben trotzdem große Ähnlichkeit mit den natürlichen Bitumina. Die praktische Anwendung von Teeren und Pechen für die Herstellung von wasserfesten Geweben, für die Holzkonservierung, Rostschutz und den Straßenbau, sind ausführlich beschrieben. Die Zusammenhänge zwischen der Entwicklung der Farbstoffindustrie und der Steinkohlenteerdestillation werden ebenfalls vom historischen Standpunkt aus behandelt. Im ganzen gesehen, stellt dieser vorliegende Band eine ausführliche Darstellung der Steinkohlenteer-Aufbereitung und -Verwendung dar, der dem Leser einen Überblick über die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten und Modifikationen der Teerprodukte vermittelt. Für alle Fachleute, die sich für die Anwendungsgebiete des Steinkohlenteers interessieren, stellt das Werk einen guten Ratgeber dar, der die beiden vorhergehenden Bände in vorteilhafter Weise ergänzt.

H. Hopff

Progress in Nuclear Energy, Series IX: *Analytical Chemistry*, Vol. 6. Herausgegeben von D. C. STEWART und H. A. ELION. 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden 90 s. – Ce nouveau volume de la série de chimie analytique comporte cinq monographies de radiochimie analytique: J. KORKISCH: Ion Exchange in Mixed and Non-Aqueous Media, 94 p. L'étude des équilibres ioniques dans les milieux non-aqueux est un sujet moderne très travaillé, l'emploi des résines échangeuses d'ions dans ces milieux l'est au contraire encore peu. Après une brève introduction comparant le comportement des échangeurs d'ions en milieu non-aqueux à celui en phase aqueuse, l'auteur décrit les travaux récents parus sur l'échange des cations, puis sur celui des anions, acides minéraux d'abord, organiques ensuite, dissous dans un solvant organique. Une bonne partie des applications des échangeurs d'ions en milieu non-aqueux concerne la séparation de l'uranium, ou celle du thorium, et présente ainsi un intérêt radiochimique évident. – J. W. O'LAUGHLIN: Some Neutral Bifunctional Organo-Phosphorus Compounds as Solvent Extractants, 52 p. L'intérêt du tri-*n*-butylphosphate et de ses dérivés comme solvants d'extraction, pour les radioéléments lourds notamment, est bien connu; les solvants décrits dans cette monographie en dérivent et montrent des propriétés extractrices meilleures encore. Après avoir parlé de leurs méthodes de synthèse, et rappelé quelques généralités sur l'extraction par solvant, l'auteur

passé en revue l'application à la séparation des différents métaux, puis termine sa monographie par une intéressante discussion des propriétés des solvants étudiés. – J. FARIS et R. F. BUCHANAN: Anion Exchange in Nitrate Solutions, 34 p. Les auteurs décrivent les développements scientifiques récents sur les échanges anioniques en milieu nitrique, d'intérêt notamment pour la séparation des terres rares et surtout des radioéléments lourds, les transuraniens compris. – G. A. BURNLEY, E. K. DUKES et H. J. GROH: Analytical Chemistry of Neptunium, 30 p., et R. C. LANGE, Analytical Chemistry of Polonium, 22 p. Après un rappel des propriétés chimiques et radiochimiques essentielles de ces radioéléments, ces deux monographies décrivent leurs méthodes de séparation, d'identification et de dosage quantitatif. – Malgré son aspect de prime abord dispersé, l'ouvrage présente en dernière analyse une certaine unité, car il rassemble un matériel nouveau dont l'application principale est la chimie analytique des radioéléments lourds.

P. Lerch

Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Eine Einführung. Von G. SPITTELER. XII + 355 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 44,-. – Die Massenspektrometrie hat sich in den letzten Jahren zu einer strukturanalytischen Standardmethode im organisch-chemischen Laboratorium entwickelt und ist damit zu einem Lehrstoff geworden, der den Studenten eines modernen chemischen Institutes unterrichtsmäßig vermittelt werden sollte. Der Autor schreibt in deutscher Sprache eine Einführung in die Methodik der Aufnahme und Interpretation von Massenspektren, die für diesen Zweck geeignet ist. – Ein erster Abschnitt beschreibt in kurzen Kapiteln das Prinzip der Methode und die technischen Aspekte ihrer praktischen Verwendung, ein zweiter in allgemeiner Form die wichtigsten Zerfallsregeln und Arten von Ionen, die gebildet werden. Hier vermißt man ein Kapitel über die massenspektrometrische Analyse stabiler Isotopen, die praktisch eminent wichtig ist und in einer so grundlegenden Einführung nicht fehlen sollte. Ein dritter umfangreicherer Abschnitt (100 Seiten) beschäftigt sich in sechs Kapiteln mit etwa 45 einzelnen Verbindungsklassen und ihrer typischen Fragmentierungsweise, ein weiterer mit den wichtigsten Naturstoffklassen in zusammenfassender Form. – Ein letzter Abschnitt handelt schließlich von der Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen mit einem Kapitel über die Auswertung der Massenspektren und einem über die wichtigsten chemischen Methoden, die zur Verfügung stehen, um an kleinen Mengen unbekannter Verbindungen Strukturänderungen durchzuführen, die eine massenspektrometrische Analyse erleichtern. – Kurze Erläuterungen über einige zusätzliche massenspektrometrische Untersuchungsmethoden sowie etliche Übungsbeispiele sind diesem Abschnitt angehängt. – In allen Abschnitten sind den einzelnen Kapiteln Literaturverzeichnisse angeschlossen, die dem Interessierten einen willkommenen Leitfadern in die Originalliteratur vermitteln und eine rasche Orientierung erlauben. – Die Ausstattung durch den Verlag ist vorzüglich. Das Werk kann Studierenden der Organischen Chemie und Chemikern, die Kontakt mit der strukturanalytischen Verwendung der Massenspektrometrie suchen, empfohlen werden. J. Seibl

Einführung in die organische Chemie. Von O. DIELS und W. RUSKE. 21., völlig neubearbeitete und stark erweiterte Auflage. XVI + 704 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 35,-. – Das von W. RUSKE völlig neubearbeitete und stark erweiterte DIELSSche Buch behandelt nach einem einführenden Kapitel die organische Chemie in sieben Kapiteln. Dem folgt ein wenn auch knappes, so doch sehr gutes Kapitel über Biochemie und eines über Polymere, Farbstoffe und Tenside. Alle systematischen Kapitel sind übersichtlich gegliedert, und am Ende jedes Abschnittes ist die Spezialliteratur aufgeführt. Besonders zu erwähnen sind die wenn auch teilweise sehr knappen, zusammengefaßten Beschreibungen von Verbindungsklassen, wie Hydroxylamine, Diazoverbindungen, Phosphinen u.ä., die man sonst in Lehrbüchern, wenn überhaupt, nur weit verstreut findet. Angenehm fallen auch die Tabellen über die Darstellungsmethoden der einzelnen Verbindungsklassen auf, in denen auch technische Synthesen behandelt werden. Neben den speziellen Abschnitten über Umlagerungen, über die wichtigsten metallorganischen Verbindungen und den sehr klaren Darstellungen der theoretischen Aspekte (z. B. Erklärung der P-O- und S-O-Bindung, Aromatizität, UV-Spektren) sei besonders auf das didaktische Geschick hingewiesen, die einzelnen Mechanismen immer in den Kapiteln zu behandeln, in denen sie gerade zum Verständnis gebraucht werden. – Die Mechanismen geben jedoch auch Anlaß zur Kritik. So werden bestimmte Mechanismen (z. B. Faworsky-Reaktion, S. 229 und 402) als verbindlich hingestellt, obwohl sie nicht restlos bewiesen sind.

Auch erscheint dem Rezensenten die Erklärung der unterschiedlichen Reaktion von *cis*- und *trans*-1,2-Dimethylcyclohexandiol-1,2 als unrichtig (S. 403 f.; das *trans*-Diol erleidet ebenfalls eine Pinakol-Umlagerung, nur wandert die *trans*-ständige C-C-Bindung und nicht die Methylgruppe wie bei dem *cis*-Isomeren). Auch der Abschnitt über Reduktionen kann nicht als gelungen bezeichnet werden (S. 314 f.). Cuban, Callicen und Catenane werden zum Teil recht ausführlich diskutiert. Dagegen sucht man bei der Theorie der Farbe vergeblich nach einer Erwähnung der grundlegenden Arbeiten von R. WIZINGER. – Das Buch ist flüssig und prägnant geschrieben, Druck und Präsentation verdienen spezielle Erwähnung. Abschließend sei nachdrücklich betont, daß das vorliegende Werk außer dem Titel nichts mit dem DIESSCHEN Buch, das vorwiegend für Mediziner und Nebenfachkandidaten geschrieben war, gemeinsam hat. W. RUSKE wendet sich vielmehr in Konzeption und Inhalt an den Chemiestudenten und die älteren Kollegen, die ihre Kenntnisse auffrischen und modernisieren möchten. Ihnen kann das Werk empfohlen werden.

H.-P. Schlunke

Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 4: *Electrochemistry*. Herausgegeben von P. DELAHAY. XII + 389 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 120 s. – Man muß es den Herausgebern dieser Reihe zugestehen: Immer wieder gelingt es ihnen, Autoren von internationalen Ansehen für die Mitarbeit zu gewinnen, und immer wieder betreffen die einzelnen Beiträge Themen, deren zusammenfassende Bearbeitung fällig war und vom Elektrochemiker mit größtem Interesse entgegengenommen wird. – Im vorliegenden Band behandelt C. WAGNER mit gewohnter Knappheit und Prägnanz die EMK galvanischer Zellen mit Phasen örtlich variabler Zusammensetzung (S. 1–46). Insbesondere finden die abgeleiteten Beziehungen allgemeiner Gültigkeit auch Anwendung auf Ketten mit geschmolzenen und festen Elektrolyten. – A. C. RIDDIFORD diskutiert Theorie und Anwendung der Rotierenden Scheibenelektrode, wozu er selbst namhafte Beiträge geliefert hat (S. 47–116). – A. D. GRAVES, G. J. HILLS und D. INMAN besprechen Elektrodenprozesse in geschmolzenen Salzen (S. 117–183). Der Namen des zweit- und drittgenannten Autors erinnert man sich seit einem Überblick über die Elektrochemie geschmolzener Salze, vorgetragen an der Madrider Tagung des CITCE 1956. – Es folgt ein Aufsatz von G. J. HILLS und P. J. OVENDEN über die Elektrochemie bei hohen Drucken (1–10 000 Atm), über ein Gebiet also, das – wie übrigens auch die Elektrochemie geschmolzener Salze – in neuerer Zeit wieder starke Beachtung findet (S. 185–247). – Der letzte und umfangreichste Beitrag (S. 249–371) stammt von V. G. LEVICH und enthält quantenmechanische Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit für den Elektronentransfer einfacher Redoxreaktionen in Lösung und an Elektroden unter Berücksichtigung des (polarisierbaren) Lösungsmittels, und damit der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Stromdichte. Da der Beitrag in erster Linie Arbeiten von LEVICH und seinen Mitarbeitern, insbesondere von R. R. DOGONADZE, umfaßt, die in russischen Zeitschriften erschienen sind, nimmt man diese Zusammenfassung gerne zur Kenntnis. – Es liegt in der Natur der Sache, daß Publikationen, wie die vorliegenden, mit einem sehr breiten Leserkreis wohl kaum rechnen dürfen; für die unmittelbar Angesprochenen sind sie aber um so bedeutungsvoller.

K. Huber

Quantenchemie für Chemiker. Elementare Einführung in die mathematischen und wellenmechanischen Grundlagen. Von H. W. PREUSS. XII + 159 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Broschiert DM 24,-. – Im Vorwort schreibt der Autor: «Das Buch wendet sich an diejenigen Chemiker, die an der theoretischen Chemie interessiert sind, aber auf Grund ihrer Ausbildung nur mit Mühe in der Lage sind, die einschlägige Lehrbuchliteratur zu verarbeiten.» Das Buch zerfällt in drei Hauptkapitel: Mathematische Grundlagen (90 Seiten), Grundlagen aus der Quantenmechanik (23 Seiten), Näherungsverfahren der Quantenchemie (26 Seiten). Das Hauptgewicht liegt also bei den mathematischen Hilfsmitteln (Funktionsbegriff, Matrizen, Vektoren, Infinitesimalrechnung), die elementar und ohne jede Pedanterie, aber klar und sauber dargestellt sind. Erfreulich ehrlich sind die populären Näherungsverfahren der Quantenchemie dargestellt. Daß die Ehrlichkeit in einer naturwissenschaftlichen Disziplin besonders gelobt werden darf, wird nur denjenigen erstaunen, der die Flut der Lehrbücher nicht kennt, die Irrtümer und Halbwahrheiten unter der Etikette «wellenmechanisch und mathematisch bewiesen» präsentieren. – Leider sind im vorliegenden Buch die wenigen Seiten über die Grundlagen der Quantenmechanik völlig ungenügend und extrem oberflächlich. Der Referent ist der Meinung,

daß die Quantenchemie integrierender Bestandteil der modernen Chemie ist, und trotzdem ist er überzeugt, daß man die Finger von «wellenmechanischen Rechnungen» lassen sollte, wenn aus irgendwelchen Gründen die Muße für ein vertieftes Studium der Quantenmechanik fehlt. – Das Büchlein von PREUSS eignet sich kaum als Einführung in die Quantenchemie. Wenn aber ein Chemiker oder Naturwissenschaftler beim Studium der elementaren Quantenchemie Schwierigkeiten mit dem mathematischen Grundwissen hat oder sich auf den oftmals krummen Wegen der quantenchemischen Näherungsverfahren nicht mehr zurechtfindet, dann möchte ich ihm die PREUSSsche «Einführung» als Ergänzung warm empfehlen. H. Primas

Flammfestmachen von Kunststoffen. Von H. VOGEL. Technologie der makromolekularen Chemie, Reihe: Hilfsstoffe der Kunststofftechnik. 188 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 17,80. – Bei der steigenden Bedeutung der Kunststoffe wird natürlich auch die Suche nach geeigneten und wirkungsvollen Methoden zum Flammfestmachen intensiv vorwärtsgetrieben. Es ist deshalb sehr begrüßenswert, daß in der Reihe der «Technologie der makromolekularen Chemie» (Herausgeber: E. BAUM und H. BAUMANN) nun ein Werk über den gegenwärtigen Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Flammfestmachung von Kunststoffen erschienen ist. Der erste Teil des Buches ist den Grundlagen gewidmet, wobei u. a. versucht wird, in die zahlreichen Begriffe, Definitionen und Nomenklaturen (brennbar, unbrennbar, entflammbar, schwer- und leichtentflammbar, feuerfest, selbstlöschend, flammhemmend, flammfest usw.) etwas Ordnung zu bringen. Über die gemachte Klassifizierung könnte man allerdings mit dem Verfasser streiten, um so mehr, als die Einteilung der Kunststofftypen nach ihrem Brandverhalten wirklich problematisch ist. – Im Hauptabschnitt des ersten Teils werden Möglichkeiten und Wege aufgezeigt, die zu einer Erhöhung der Flammwidrigkeit führen, sei es durch starke Vernetzung bei Duroplasten, Einbau von flammhemmenden Molekülen oder Atomen in den Kunststoff, wie z. B. Halogene oder Phosphor, sei es durch Zusatz von flammfestmachenden Additiven auf anorganischer (Antimonoxide usw.) oder organischer Grundlage, oder sei es auf Grund des synergetischen Effekts bei gleichzeitiger Anwendung der beiden Methoden. Daß derartige Behandlungen nebst ihrem Einfluß auf die Brennbarkeit auch Nebenwirkungen auf viele andere Eigenschaften der Kunststoffe haben, ist naheliegend; auf die hauptsächlichsten Einflüsse wird in einem besonderen Abschnitt eingegangen. – Im zweiten, umfangreichsten Teil seines Werkes stützt sich der Autor bei der Besprechung der Verfahren zur Flammfestmachung vornehmlich auf die Patenliteratur. Dabei wurden die Patente bis 1963 und in einem Nachtrag bis 1964 erfaßt, die Aktualität ist also durchaus gewährleistet. Wenn auch nicht restlos alle Patentschriften erfaßt wurden, so kommen doch sämtliche Methoden des Flammfestmachens zur Sprache. Prinzipiell neue Wege wurden auch in den letzten zwei Jahren keine mehr bekannt, sofern man von der flammhemmenden Wirkung metallisierter Oberflächen absieht. – Der dritte Teil des Werkes befaßt sich mit den Prüfverfahren. In ihm wird deutlich, daß gerade dieses Gebiet von seiten der interessierten Industrien und Verbraucher noch einer intensiven Bearbeitung bedarf. In Anbetracht der großen Bedeutung der Brennbarkeitsprüfung, ohne die eine vergleichende Beurteilung der verschiedenartigsten Kunststoffe und des Erfolgs des Flammfestmachens kaum möglich ist, wäre eine etwas ausführlichere Behandlung dieses Teils des Berichtes (u. a. auch im Hinblick auf die Textilindustrie) vertretbar gewesen. Das Werk wird abgeschlossen durch aufschlußreiche Namen-, Firmen- und Patentregister sowie durch ein Sachverzeichnis, bei dem noch eine Erweiterung wünschbar erscheint. – Im ganzen gesehen leistet der Verfasser mit seinem klar geschriebenen Buch einen wertvollen Beitrag zum Verständnis des Flammfestmachens von Kunststoffen und gibt einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der heute zur Verfügung stehenden Methoden. Der Entwicklungschemiker kann beim Lesen manche Anregung gewinnen, während dem Verarbeiter zahlreiche neue Perspektiven zur Verbesserung seiner Produkte eröffnet werden dürften. U. Niklaus

Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials, Vol. IV: *Exchange Interactions among Itinerant Electrons*. Von C. HERRING. Herausgegeben von G. T. RADO und H. SUHL. XIV + 407 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 14.50. – Das auf fünf Bände angelegte Werk *Magnetism* gibt einen handbuchartigen Überblick über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens magnetisch geordneter Materialien. Die Phänomene des Austausches zwischen lokalisierten atomartigen Gebilden (direkter Austausch, indirekter Austausch, Superaustausch) sind in anderen Bänden dieses

Werkes behandelt; der vorliegende Band beschränkt sich auf die Austauschwechselwirkung zwischen quasi-freien Elektronen. Das damit umschriebene Gebiet ist breit: ferromagnetische und unmagnetische Zustände eines Fermi-Gases; das «kristallisierte» Elektronengas; Spinwellen; Fluktuationen und Korrelationen; Metallzustände mit oszillatorischer Polarisation; Magnon-Elektronen und Magnon-Magnon-Wechselwirkung, u. a. m. Das große Material ist übersichtlich, sorgfältig und brillant dargestellt. Das Niveau der Diskussion ist hoch, und dennoch ist das Buch leicht lesbar; Resultate komplizierter theoretischer Überlegungen werden meist ohne Beweis, aber sehr sorgfältig zitiert. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, der Preis angemessen. Es ist ein erfreuliches Werk, das den Fachleuten unentbehrlich werden wird.

H. Primas

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 16. Verschiedene Autoren. XII + 290 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 13.00. – Vier der Beiträge des 16. Bandes dieses Fortschrittswerkes konzentrieren sich auf Arbeiten über den Mechanismus einiger spezieller Typen von katalytischen Reaktionen, wie homogene katalytische Isomerisierung von Olefinen mit Übergangsmetallkomplexen (M. ORCHIN), Mechanismus der Dehydratation von Alkohol über Al_2O_3 (H. PINES und J. MANASSEN), π -Komplex-Adsorption beim Wasserstoffaustausch an Übergangsmetallen der 8. Gruppe (J. L. GARNETT) sowie Stereochemie und Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe (H. SIEGEL). Der letzte fast 100 Seiten umfassende Teil von H. P. BOEHM behandelt eine für Arbeiten über den Mechanismus der heterogenen Katalyse wertvolle Methode der chemischen Identifizierung von Gruppen auf Katalysatoroberflächen, speziell auf Kohle, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dieser neue Band gibt damit gesamthaft eine schöne Übersicht über gewisse Teile der zahlreichen Grundlagenstudien zur tieferen Erfassung der Katalyse der letzten Jahre und wird somit von all denjenigen, welche auf diesem Gebiet arbeiten, begrüßt werden.

P. Guyer

Tabellenbuch Chemie. Von R. KALTOFEN, R. OPITZ, K. SCHUMANN und J. ZIEMANN. 4., überarbeitete und erweiterte Auflage. 485 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 16,20. – Es handelt sich um ein umfangreiches, zuverlässiges chemisches Tabellenwerk, das sich hauptsächlich für Chemielaboranten, Studenten und Interessenten eignet, die am Arbeitsplatz Informationen über Konstanten und Daten aller Art von chemischen Verbindungen benötigen. Es ist preisgünstig und mit seinen etwa 500 Seiten ein eigentliches Handbuch. Die vorliegende 4. Auflage wurde auf den neusten Stand gebracht, ist von Praktikern für die Praxis geschrieben und dürfte alle Ansprüche des Leserkreises, an den es sich wendet, bestens befriedigen.

E. Rey

Treatise on Analytical Chemistry. A Comprehensive Account in Three Parts. Part II: *Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 4. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XX + 452 Seiten. Interscience, a division of John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 130 s. – Der nun erschienene Band 4 des zweiten Teils dieses umfassenden Werkes über analytische Chemie behandelt die Elemente Silber, Gold, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Radon und Aluminium. Die verschiedenen chemischen und physiko-chemischen Bestimmungsmethoden werden äußerst eingehend behandelt, wobei auch alle für die Analytik wesentlichen Daten der entsprechenden Elemente sowie ihrer analytisch wichtigen Verbindungen angegeben sind. Die Ausführungsvorschriften für die von den Verfassern empfohlenen Bestimmungsmethoden sind sehr ausführlich gehalten, während bei neueren oder nur in Spezialfällen anwendbaren Methoden jene Informationen angegeben sind, die die Abschätzung der Grenzen der Anwendbarkeit und der Leistungsfähigkeit in konkreten Fällen erlauben, wobei bezüglich der Details auf das umfangreiche Literaturverzeichnis verwiesen wird. Neben den klassischen Bestimmungsmethoden sind auch neuere und neueste Trenn-, Anreicherungs- und Bestimmungsverfahren beschrieben, wie u. a. Emissions-, Massen-, Atomabsorptionsspektroskopie, Röntgenfluoreszenz, Aktivierungsanalyse, elektrochemische Methoden, Thermogravimetrie usw. Damit erhält der Praktiker ein vorzüglich dokumentiertes, dem heutigen Stand der Technik entsprechendes Nachschlagewerk, das auch auf die Forschung stimulierend wirken sollte, indem es Schwächen und Lücken der heutigen Analytik klar aufzeigt.

J. T. Clerc

Kernmagnetische Resonanz. Einführung in die theoretischen Grundlagen. Von H. SILLESCU. VIII + 136 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 32,-. Das vorliegende Buch gibt eine kurze, leicht lesbare Einführung in die

Theorie der kernmagnetischen Resonanz. In der deutschen Literatur ist dieses Werk das einzige, das sich nur mit den theoretischen Aspekten der Kernresonanz beschäftigt. Die zeitunabhängigen Kopplungen nehmen den breitesten Raum (55 Seiten) ein. Für Leser, die speziell an der hochauflösenden magnetischen Kernresonanz in Flüssigkeiten interessiert sind, wird zur Lektüre eine Reihenfolge von Kapiteln empfohlen, die aus der Quantenmechanik lediglich die Kenntnis der Schrödingerschen Wellengleichung für Wasserstoff voraussetzt. Kapitel V vermittelt dem Anfänger ein sehr klares Bild einiger mathematischer Begriffe (Vektoren, Operatoren, Matrizen). Das Buch berücksichtigt keine Anwendung in der Chemie und ist dementsprechend nur für Leser, die an der reinen Theorie der kernmagnetischen Resonanz interessiert sind. Die Behandlung der Blochschen Gleichungen ist wohl der einzige Teil dieses Buches, der für Chemiker von Interesse sein dürfte.

C. Pascual

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- A Generalized Outline of the Metabolism of Steroid Hormones, Biosynthesis and Catabolism*. Von R. I. DORFMAN und D. C. SHARMA. Verlag Holden-Day, San Francisco 1966. Mehrfarbige Wandkarte.
- HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*. 10. Auflage. Herausgegeben von K. LANG und E. LEHNARTZ, unter Mitarbeit von O. HOFFMANN-OSTENHOF und G. SIEBERT. Band VI, Teil C: *Enzyme*. Verschiedene Autoren. XII + 998 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 396,-.
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry for the Period 1963-1964*. Herausgegeben von N. KHARASCH und W. WOLF. X + 326 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden £5 5s.
- A Course in Modern Techniques of Organic Chemistry*. Von J. A. ELVIDGE und P. G. SAMMES. 2nd Edition. XII + 315 Seiten. Butterworths, London 1966. Gebunden £2 15s.
- Phénomènes Magnétiques et Structure*. Von A. MICHEL. Collection de Monographies de Chimie. Publiée sous la direction de G. PANNETIER. VII + 140 Seiten. Masson, Paris 1966. Broschiert 34 F.
- Fundamentals of Autoradiography*. Von J. BENES. Physics Paperback, Vol. 6. 65 Seiten. Iliffe Books, London 1966. Broschiert 8s 6d.
- Chemie des Ingenieurs*. Grundlagen zur Anwendung und Technik. Von E. BRANDENBERGER. 2., verbesserte Auflage. VIII + 291 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 34,-.
- Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*. Von E. S. AMIS. XII + 326 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 10.50.
- Kunststofftechnisches Wörterbuch*, Band III: *Französisch-Deutsch*. Herausgegeben von A. M. WITFOHT. XVI + 768 Seiten. Verlag Hanser, München 1966. Kunststoffeinband DM 124,- (bei Subskription auf das Gesamtwerk von 6 Bänden DM 112,-).
- Molekulare Pharmakologie*. Einführung in die Grundlagen. Von W. C. HOLLAND, R. L. KLEIN und A. H. BRIGGS. Deutsche Übersetzung von R. LÜLLEMAN. VI + 262 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1967. Flexibles Taschenbuch DM 9,-.
- Grundbegriffe der Verfahrenstechnik*. Eine Vorlesung für Chemiker. Von W. SIEMES. 216 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 26,-.
- Methods of Elemento-Organic Chemistry*, Vol. 1: *The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*. Von A. N. NESMEYANOV und R. A. SOKOLIK. Herausgeber: A. N. NESMEYANOV und K. A. KOCHESHKOV. XIV + 628 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. Gebunden hfl. 87,-.
- Organische Chemie*. Von J. KUNISCH, L. DÖHRING und G. HERRMANN. 2., verbesserte Auflage. 459 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 19,80.
- Structure and Bonding*, Vol. 1. Herausgegeben von C. K. JØRGENSEN, J. B. NEILANDS, R. S. NYHOLM, D. REINEN und R. J. P. WILLIAMS. 281 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Broschiert DM 48,-.
- Beiträge zur Licht- und Elektronenmikroskopie*. Herausgegeben von der Firma Zeiß, Oberkochen. 144 Seiten. Verlag Leben im Bild, Aalen/Stuttgart 1967. Gebunden DM 28,-.
- Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6. Herausgegeben von A. R. KATRITZKY und A. J. BOULTON. XVI + 468 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 18.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronbrillantrot 4B-E*, ein neuer Reaktivfarbstoff aus der besonders für das Ausziehverfahren geeigneten Cibacron-E-Reihe, ist ein sehr interessantes, einheitliches, reines Zyklamrot von hoher Farbstärke und Substantivität. Das Produkt eignet sich zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefasern sowohl als Selbstfarbstoff als auch zur Kombination von lebhaften Rot- oder Violettnuancen. Cibacronbrillantrot 4B-E besitzt gute Licht- und Naßechtheiten und ist zudem gut chlorecht.

® *Cibacronbrilliantgelb 2G-P* ist ein neues grünstichiges, farbkraftiges und brillantes Gelb der Cibacron-P-Farbstoffe für den Druck und die Continue-Färberei. Das Produkt eignet sich sowohl als Selbstfarbstoff als auch zum Nuancieren für Goldgelb-, Orange- oder Scharlachtöne sowie als Mischungskomponente für reine und brillante Grün- und Olivenuancen. Besonders hervorzuheben sind die sehr gute Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, das ausgezeichnete Aufbauvermögen, die gute Fixierbarkeit auf cellulosischen Fasern und die vorzügliche Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile. In der Druckerei sind die Beständigkeit der Druckpasten, die Eignung für Buntreserven und die Ätzbarkeit von Interesse. Licht- und Naßechtheiten sind sehr gut.

® *Cibacronblau 5G-P* ist ein neues grünstichiges Blau der besonders für den Druck und die Continue-Färberei empfohlenen Cibacron-P-Farbstoffe. Das Produkt kommt als Selbstfarbstoff oder als lichtechte Blaukomponente für volle Grün-, Beige-, Khaki- oder Olivenuancen zum Einsatz. Reaktivität, Bindungsstabilität und Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile sind vorzüglich. Cibacronblau 5G-P ist sehr gut licht- und naßecht; die Chlorechtheit ist überdurchschnittlich. Die Hauptanwendung liegt in Färbung und Druck von nativen oder regenerierten Cellulosefasern.

® *Foronbrillantorange E-RL Granulat 200%*

® *Artisilbrillantorange RL Granulat 200%*

Als E-Marke zählt der neue Dispersionsfarbstoff aus der Azoreihe zur Gruppe jener Foronfarbstoffe, die SANDOZ speziell für das Carrier-Färbverfahren auf vorfixiertem Polyestermaterial und dessen Anteil in Fasermischungen, für texturierte Polyesterware sowie für streifig färbende Gewebe und Gewirke aus endlosem Garn geschaffen hat. Foron-E-Farbstoffe besitzen ein ausgesprochen gutes Egalisiervermögen und ergänzen die Foron-SE- sowie die sublimierbaren S-Farbstoffe in wertvoller Weise. In der Druckerei sind sie besonders für das Dämpf-Fixierverfahren zu empfehlen.

Foronbrillantorange E-RL Granulat 200% baut kräftig auf und ist, dank seiner interessanten, brillanten Nuance, sowohl als Selbstfarbstoff wie in Kombinationen eine wertvolle Ergänzung der Foron-E-Reihe. Mit seinen guten Allgemeinechtheiten ist der neue Farbstoff mit den übrigen Foron-E-Farbstoffen vergleichbar.

Im Druck auf Polyesterfasern baut Foronbrillantorange E-RL Granulat 200% ebenfalls gut auf, auch auf texturierten Fasern, wenn unter Zusatz von ® Dilatin DPA gearbeitet wird. Die Druckpasten zeigen eine gute Beständigkeit.

Für die Verwendung in Färbung und Druck auf Acetat- und Triacetatfasern wird der neue Farbstoff unter der Bezeichnung Artisilbrillantorange RL Granulat 200% im Artisilsortiment geführt. – Musterkartennachträge 4338, 4341, 4319 und 4340.

® *Foronscharlach E-2GFL Granulat 150%*

® *Artisilscharlach 2GFL Granulat 150%*

Eine weitere Ergänzung ihrer Foron-E-Reihe brachte die SANDOZ AG, Basel, mit Foronscharlach E-2GFL Granulat 150%, einem Dispersionsfarbstoff der Azoreihe, heraus. Er wird in erster Linie für das Carrier-Färbverfahren auf vorfixierten Polyesterfasern, für Fasermischungen, texturierte Materialien und streifig färbende Endlosgarne empfohlen.

Foronscharlach E-2GFL Granulat 150% zeigt ein kräftiges Aufbauvermögen auf Polyesterfasern, reserviert Wolle und Baumwolle gut und entspricht in seinen übrigen Eigenschaften und Echtheiten dem bewährten Foron-E-Standard.

Als Artisilscharlach 2GFL Granulat 150% wurde der neue Farbstoff auch in das Sortiment für Färbung und Druck auf Acetat- und

® Registrierte Marke.

Triacetatfasern aufgenommen. Seine perfekte Lösungsmittel- und Rauchgasechtheit, seine Weißätzbarkeit auf Acetat sowie sein bemerkenswertes Aufbauvermögen auf beiden Fasern sowohl in Färbung wie im Druck sind hier als besondere Eigenschaften hervorzuheben. – Musterkartennachträge 4311, 4312, 4318 und 4319.

Ein automatisches Gerät für die Schmelz- und Siedepunktbestimmung

Unter der Bezeichnung FP1 bringt Mettler einen Automaten für die Schmelz- und Siedepunktbestimmung in den Handel. Der Apparat besteht aus einem Steuergerät und dem dazugehörenden Ofen. Die Schmelzpunktbestimmung ist eine jener Untersuchungsmethoden, deren Resultate in den meisten Fällen eine unzulässig hohe Streuung aufweisen. Bekanntlich liegen die Ursachen dieser Streuungen in folgenden Mängeln:

- Unlinearität des subjektiv gesteuerten Temperaturanstieges,
- Fehlinterpretation bei der Beobachtung des Schmelzvorganges,
- Ablesefehler bei der Erfassung der Schmelztemperatur, sei es infolge Ungenauigkeit des Thermometers oder infolge fehlerhafter Ablesung.

Bei der Konzeption des Mettler FP1 wurde daher gerade diesen Fehlerquellen die Hauptaufmerksamkeit zugewendet, so daß sich der neue Apparat durch folgende Merkmale von allen bis heute bestehenden Geräten unterscheidet:

- automatisch geregelter, absolut linearer Temperaturanstieg in drei Stufen von 0,2°C pro Minute, 2°C pro Minute und 10°C pro Minute;
- objektive und reproduzierbare Erfassung des Schmelzvorganges durch ein photoelektrisches System, frei von jeder subjektiven Beeinflussung;
- Erfassung der Schmelztemperatur mittels eines geeichten Thermofühlers und Anzeige des Resultates in digitaler Form.

Das neue Gerät ergibt nicht nur Resultate von bis heute unerreichter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, sondern arbeitet auch viel schneller, als dies bis heute möglich war. Da gleichzeitig drei Proben verarbeitet werden, ist es möglich, in der Stunde 30 bis 50 Untersuchungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ durchzuführen. Der Temperaturbereich des Mettler FP1 umfaßt Temperaturen von -20°C bis $+300^\circ\text{C}$. Für Untersuchungen mit Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur wird der Ofen in einer Laborkühltruhe untergebracht.

Durch den Anschluß eines elektrischen Schreibers kann der Schmelzvorgang auch als Kurve aufgezeichnet werden, eine Möglichkeit, von der die Forschung in erster Linie Gebrauch machen wird. Bei der Siedepunktbestimmung arbeitet man mit einer einzigen Probe. Auch hier wird der Siedevorgang photoelektrisch erfaßt. Die erreichte Genauigkeit der Siedepunktbestimmungen liegt bei $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Der Mettler FP1 wird in der Forschung und Industrie vor allem für Reinheitsprüfungen und zur Identifizierung von Rohstoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten eingesetzt. Ein Vorteil des FP1 von entscheidender Bedeutung besteht darin, daß die Anzeigen aller das Werk verlassenden Geräte übereinstimmen, so daß unabhängig vom Standort vergleichbare Schmelzpunktbestimmungen möglich sind.

Errata

The paper "Optically active synthetic polymers" by H. MARK [*Chimia* 21 (1967) 49–52] had to be printed without the proof corrections of the author and therefore contains several errors. We wish to correct those which are not so easily recognisable for the reader.

Page 49: Formula (2) should read $[M] = [\alpha] \frac{M}{100}$.

Footnote 2: C. W. OSEEN.

Page 50 (left): Formula B in the reaction equation:
 R'OOCH=CHCOOR'

Page 51 (right) 15th line from top: None of the homopolymers with asymmetric sites ...

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie III

Die erste und die zweite Folge dieser Reihe erschienen in den Heften 1 und 3/1967 der *Chimia*

Chemische und radiochemische Anwendungen des Mößbauer-Effekts

Von U. ZAHN

Physik-Department der Technischen Hochschule München

Summary

The electron density and the electric field gradient at the nucleus in a crystal can be deduced from the isomer shift and the quadrupole splitting of a recoilless emitted γ ray. These properties allow an identification and a detailed discussion of the bond structure in many compounds. Chemical effects of nuclear reactions and nuclear transformations are also detectable by the structure of the recoilless emission spectrum. The basic principles of these applications are discussed and illustrated by a few typical measurements.

Die rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten, Mößbauer-Effekt^{1,2} genannt, ist eine neue Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Grundzustand und einem angeregten Zustand eines Kerns in einem Kristall. Aus Mößbauer-Spektren lassen sich die Unterschiede der s-Elektronendichten in verschiedenen Verbindungen bestimmen sowie auch die elektrischen Feldgradienten, die von p-, d- und f-Elektronen herrühren. Beim Studium chemischer Prozesse können damit auch Reaktionsprodukte identifiziert werden. Eine radiochemische Anwendung des Mößbauer-Effekts ergibt sich aus der Möglichkeit, die nach Kernumwandlungen und Kernzerfällen entstandenen Produkte aus dem Emissionsspektrum in Zeiten kürzer als 10^{-7} s nachzuweisen.

1. Mößbauer-Effekt und Meßmethode

Zur Einführung wird kurz der Mößbauer-Effekt erklärt und die Meßmethode beschrieben. Ein angeregter Kernzustand mit der Energie E_0 und der Lebensdauer τ zerfällt unter Emission von γ -Quanten in seinen Grundzustand. Das Spektrum der Strahlung besitzt eine Lorentz-Verteilung um E_0 mit der gesamten Breite Γ ,

die durch die Unschärferelation $\Gamma = \hbar/\tau$ mit der Lebensdauer zusammenhängt. Die Strahlung kann von einem Kern gleicher Art wieder absorbiert und reemittiert werden. Der Wirkungsquerschnitt der Absorption hat die gleiche Energieabhängigkeit wie die Emission; es handelt sich um eine typische Resonanzreaktion mit der Energie E_0 und der Breite Γ . Die Resonanzbedingung ist für die Emission und Absorption freier Kerne nicht mehr erfüllt, da von den γ -Quanten auf Grund der Impulserhaltung Rückstoßenergie auf den Kern übertragen wird, durch die die Emissionslinie zu niedrigerer Energie und die Absorptionslinie zu höherer Energie verschoben wird. Dadurch wird im allgemeinen die Resonanzbedingung zerstört. Außerdem sind die Linien durch thermische Bewegung noch dopplerverbreitert. Ist ein Kern hingegen in einem Kristall gebunden, so wird die Rückstoßenergie durch Anregung von Gitterschwingungen aufgenommen. Dabei können Schwingungen verschiedener Energie mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten angeregt werden. Nur der Mittelwert der von allen Phononen aufgenommenen Energie ist gleich der Rückstoßenergie, die auf einen freien Kern übertragen wird. In den Einzelprozessen kann der Kristall mehr oder weniger Energie aufnehmen, was zur Verschiebung und Verbreiterung der Emissions- und Absorptionslinie führt. Im Gegensatz zum freien Atom sind Energie- und Impulsübertragung entkoppelt. Daher können mit bestimmter Häufigkeit auch γ -Quanten ohne Anregung von Gitterschwingungen mit der vollen Übergangsenergie «rückstoßfrei» emittiert werden. Die Häufigkeit der rückstoßfreien Prozesse $f = \exp - \langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle_T$ ist allein durch den thermischen Mittelwert von $\langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle_T$ der bei der Temperatur T angeregten Schwingungen mit der Amplitude $\vec{r}$ bestimmt. Dabei ist $\hbar \vec{k}$ der Impuls des γ -Quants. Bei niedriger γ -Energie und tiefer Temperatur werden $\vec{k}$ und $\vec{r}$ klein. f wird meßbar, wenn die Schwingungsamplituden der angeregten Phononen die Größenordnung der Wellenlänge der γ -Quanten erreichen.

¹ R. L. MÖSSBAUER, *Z. Physik* 151 (1958) 124.

² Siehe auch folgende Übersichtsartikel: a) H. FRAUENFELDER, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York 1962; b) A. J. F. BOYLE und H. E. HALL, *Mössbauer Effect*, *Rep. Progr. Physics* 25 (1962) 441; c) V. I. GOL'DANSKIJ, *The Mössbauer Effect and Its Application to Chemistry*, Consultants Bureau, New York 1964; d) G. K. WERTHEIM, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York/London 1964.

Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption wird gewöhnlich in einer einfachen Transmissionsmessung der γ -Quanten durch einen Resonanzabsorber nachgewiesen. Man mißt die Transmission als Funktion der Energie der γ -Quanten, die mit Hilfe des Dopplereffekts durch Bewegung der Quelle zum Absorber um Energien in der Größenordnung der Linienbreiten verschoben werden kann. Abb. 1 zeigt ein Mößbauer-Spektrum bei dem die Transmission der 14,4-keV- γ -Strahlung von ^{57}Fe durch einen Eisen(III)-chlorid-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung gemessen wurde. Als Quellen für die γ -Strahlung können radioaktive Zerfälle sowie Kernreaktionen, z. B. Neutroneneinfang, (d,p) -Prozesse und Coulomb-Anregung verwendet werden.

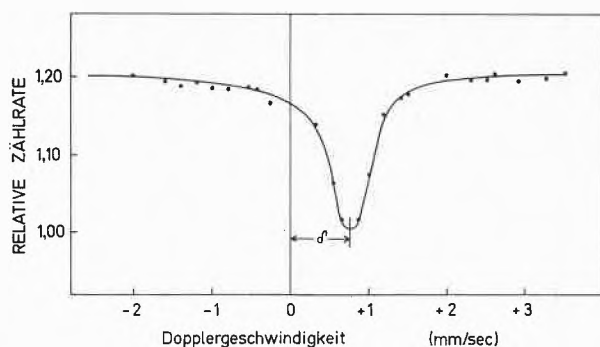


Abb. 1. Transmissionsspektrum der 14,4-keV- γ -Linie von ^{57}Fe durch einen Eisen(III)-chlorid-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung. Die unaufgespaltene Linie in Eisen(III)-chlorid ist bei Stickstofftemperatur gegenüber einer Quelle von ^{57}Fe in rostfreiem Stahl um den Betrag δ isomerieverschoben⁶

2. Isomerieverschiebung

Ein für chemische Anwendungen interessanter Effekt auf die Energie der γ -Übergänge wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die sich im Kern aufhalten, und der endlichen ausgedehnten Ladungsverteilung des Kerns verursacht. Die elektrostatische Wechselwirkung verändert die Energielagen der Kernniveaus. Ihre Verschiebung ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Sie ist proportional der quadratisch

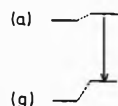


Abb. 2. Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung. Die Lage der Kernniveaus im Grundzustand (g) und angeregtem Zustand (a) wird verschoben durch die elektrostatische Wechselwirkung der Kernladungsverteilung mit den Elektronen am Kernort

gemittelten radialen Ladungsverteilung des Kernzustands $\langle R^2 \rangle$ und der Elektronendichte im Kern $\psi(O)^2$, zu der nur die s-Elektronen beitragen. In zwei Verbindungen mit ungleichen $\psi(O)_1^2$ und $\psi(O)_2^2$ sind die γ -Übergangsenergien etwas verschieden, wenn $\langle R^2 \rangle$ im Grundzustand $\langle R^2 \rangle_g$ und im angeregten Zustand $\langle R^2 \rangle_a$

unterschiedlich sind. Diese Energiedifferenz, die Isomerieverschiebung genannt wird, ist gegeben durch

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{3} \right) Z e^2 [\psi(O)_1^2 - \psi(O)_2^2] \{ \langle R^2 \rangle_a - \langle R^2 \rangle_g \}$$

Zuerst müssen für die Isomerieverschiebung zwischen einfachen Verbindungen die Unterschiede der Elektronendichten berechnet und die Kerngröße $\{ \langle R^2 \rangle_a - \langle R^2 \rangle_g \}$ bestimmt werden, dann können durch Messung von Isomerieverschiebungen zwischen komplizierteren Verbindungen die für den Chemiker interessanten Unterschiede der Elektronendichten gemessen werden. Die Isomerieverschiebung δ der Transmissionslinie von ^{57}Fe in rostfreiem Stahl durch einen Eisen(III)-chlorid-Absorber bei -196°C ist in Abb. 1 dargestellt; sie beträgt $3,2 \cdot 10^{-8}$ eV.

Bisher wurden in folgenden Nukliden Isomerieverschiebungen beobachtet und Kernradiendifferenzen bestimmt:

^{57}Fe , ^{83}Kr , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{127}I , ^{129}I , ^{133}Cs , ^{149}Sm , ^{152}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{158}Gd , ^{161}Dy , ^{169}Tm , ^{182}W , ^{191}Ir , ^{193}Ir , ^{197}Au

Die erste Frage ist nun nach der Ursache der Änderung der s-Elektronendichte am Kernort durch chemische Bindungen. Der einfachste Grund ist die verschiedene Teilnahme der äußeren s-Elektronen an der chemischen Bindung, beispielsweise wird die Isomerieverschiebung zwischen Cäsiummetall und ionischen Cäsiumverbindungen³ hauptsächlich durch die 6s-Leitungselektronen verursacht. Elektronen, die einen Bahndrehimpuls haben, also z. B. p-, d- und f-Elektronen, besitzen keine Dichte am Kernort. Wenn jedoch in einer Verbindung die Elektronenbesetzung solcher Bahnen geändert wird, ändert sich durch einen indirekten Effekt auch die Elektronendichte am Kernort. Dieser indirekte Effekt beruht auf der elektrostatischen Beeinflussung der besetzten s-Elektronenbahnen durch p-, d- und f-Elektronen. Durch eine Änderung des Abschirmeffekts dieser Elektronen auf die s-Elektronen wird die Elektronendichte am Kernort geändert. So wurden z. B. Abschirmwirkungen von 5p-Elektronen in den Verbindungen von Zinn⁴, Jod⁵, Antimon⁶ und Cäsium³ untersucht. Daraus konnte die Bindungsbeteiligung von 5p-Elektronen abgeleitet werden. Abschirmwirkungen von 3d-Elektronen wurden in ionischen Eisenverbindungen⁷ und in Eisenkomple-

³ G. J. PERLOW, A. J. F. BOYLE, J. H. MARSHALL und S. L. RUBY, *Physic. Letters* 17 (1965) 219.

⁴ A. J. F. BOYLE, D. ST. P. BUNBURY und C. EDWARDS, *Proc. Physic. Soc.* 76 (1962) 416; M. CORDEY-HAYES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 915; I. B. BERSUKER, V. I. GOL'DANSKIJ und E. F. MAKAROV, *J. Exper. Theor. Physik* 22 (1966) 485.

⁵ D. W. HAFEMEISTER, G. DE PASQUALI und H. DE WAARD, *Physic. Rev.* 135 (1964) 1089.

⁶ S. L. RUBY, G. M. KALVIUS, R. E. SNYDER und G. B. BEARD, *Physic. Rev.* 148 (1966) 177.

⁷ O. C. KISTNER und A. W. SUNYAR, *Physic. Rev. Letters* 4 (1960) 412; L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM und V. JACCARINO, *Physic. Rev. Letters* 6 (1961) 98; S. DEBENEDETTI, G. LANG und R. INGALLS, *Physic. Rev. Letters* 6 (1961) 60.

xen⁸ im Detail studiert. Isomerieverschiebungen an Wolfram-⁹ und Iridiumkomplexen¹⁰ geben Auskunft über die Bindungsbeteiligung von 5d-Elektronen. Isomerieverschiebungen in zwei- und dreiwertigen Seltenen Erden¹¹ kommen zustande durch Abschirmung der s-Elektronen durch 4f-Elektronen. Neuerdings werden sogar schon Untersuchungen der 5f-Bindungsbeteiligung in Transuranverbindungen¹² mit Hilfe von Mößbauer-Effekt-Messungen durchgeführt.

3. Elektrische Quadrupolaufspaltung

Ein Kernzustand mit einem Gesamtdrehimpuls $I \geq 1$ kann eine deformierte Ladungsverteilung besitzen, die ein elektrisches Quadrupolmoment hervorruft. In einem inhomogenen elektrischen Feld kann sich der Kernspin in seine verschiedenen Quantisierungsrichtungen relativ zum elektrischen Feldgradienten einstellen. In diesen verschiedenen Einstellungen besitzt er unterschiedliche Energien; die Kernzustände spalten also energetisch auf. Die γ -Übergänge erfolgen nun zwischen den Subniveaus des angeregten Zustands und des Grundzustands. Die γ -Linien zeigen deshalb eine Aufspaltung, wenn die elektrische Quadrupolwechselwirkung größer als die Linienbreite ist. Die Aufspaltung kann mit Hilfe des Mößbauer-Effekts gemessen werden. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung des $I = 3/2$ Niveaus in ⁵⁷Fe und ein Transmissionsspektrum von Eisen(II)-sulfat als Funktion der Dopplergeschwindigkeit. Der Abstand beider Absorptionsmaxima stellt die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands von ⁵⁷Fe dar.

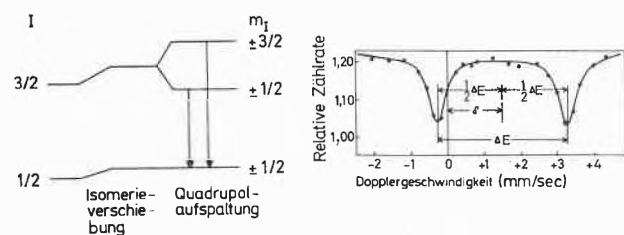


Abb. 3. Schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung ΔE des $I = 3/2$ -Zustands in ⁵⁷Fe durch Quadrupolwechselwirkung und Transmissionsspektrum der 14,4-keV- γ -Linie von ⁵⁷Fe durch einen Eisen(II)-sulfat-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung. Das Spektrum zeigt die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE des angeregten Zustands in ⁵⁷Fe⁶

Die Aufspaltung der Linien ist gegeben durch das Produkt des am Kernort wirkenden elektrischen Feld-

gradienten mit dem Kernquadrupolmoment. In chemischen Verbindungen wird der elektrische Feldgradient im wesentlichen durch die Ladungsverteilung der Elektronen in den nicht abgeschlossenen p-, d- und f-Bahnen bestimmt. Die Ladungsverteilung dieser Bahnen ist nicht kugelsymmetrisch; sie besitzt also ein elektrisches Quadrupolmoment und induziert einen elektrischen Feldgradienten. Die Größe des elektrischen Feldgradienten wird durch die radiale Verteilung der Elektronen, durch ihren Bahndrehimpuls und durch die Besetzung der Bahnfunktionen bestimmt. Die elektrischen Feldgradienten, die von p-Elektronen in Zinn-⁴, Antimon-⁶, Jod-⁵ und Xenonverbindungen¹³ verursacht werden, wurden in verschiedenen Verbindungen untersucht. Detaillierte Aufschlüsse über die p-Elektronenbeteiligung und die Struktur dieser p-Bindungen können bei bekanntem Quadrupolmoment durch Messung des Feldgradienten gewonnen werden. In Eisen- und Iridiumverbindungen sind die entsprechenden elektrischen Feldgradienten von 3d- und 5d-Elektronen und in Seltenen Erdverbindungen die von 4f-Elektronen untersucht worden. Aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten können die Änderungen der Besetzung dieser Bahnen genau studiert werden.

4. Identifizierung von Verbindungen

Eine praktische Anwendung der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung rückstoßfrei emittierter und absorbierter γ -Quanten in der Chemie ist die Identifikation von Verbindungen durch Messung der charakteristischen Verschiebung und Aufspaltung. So können z. B. dreiwertige Europiumverunreinigungen in den schwer chemisch rein darstellbaren zweiwertigen Europiumverbindungen durch Beobachtung der Isomerieverschiebung mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Außerdem ist es möglich, aus dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Quadrupolaufspaltung Aussagen über die Umgebungssymmetrie des Mößbauer-Atoms zu machen. In manchen Fällen können Strukturvorschläge diskutiert¹⁴ und sogar bisher unbekannte chemische Verbindungen identifiziert werden.

5. Nacheffekte

Die angeregten Zustände, die Mößbauer-Quanten aussenden, werden nach Kernreaktionen und radioaktiven Zerfällen bevölkert. Das Emissionsspektrum ist charakteristisch für den chemischen Zustand, in dem sich der durch diese Prozesse entstandene Kern während seiner Lebensdauer befindet. Durch Messung eines Emissionsspektrums können nach EC- oder β -Zerfall gebildete höhere Ladungszustände mit Lebensdauern

⁸ P. H. HERBER, R. B. KING und G. K. WERTHEIM, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 101.

⁹ S. G. COHEN, N. A. BLUM, Y. W. CHOW, R. B. FRANKEL und L. GRODZINS, *Physic. Rev. Letters* 16 (1966) 322.

¹⁰ J. KLÖCKNER und P. KIENLE, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹¹ P. BRIX, S. HÜFNER, P. KIENLE und D. QUITMANN, *Physic. Letters* 13 (1964) 140; S. HÜFNER, P. KIENLE, D. QUITMANN und P. BRIX, *Z. Physik* 187 (1965) 67.

¹² J. A. STONE und W. L. PILLINGER, *Physic. Rev. Letters* 13 (1964) 200; S. L. RUBY und G. M. KALVIUS, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹³ G. J. PERLOW, *Physic. Rev.* 135 (1964) 1102.

¹⁴ G. M. KALVIUS, U. ZAHN, P. KIENLE und H. EICHER *Z. Naturforsch.* 17a (1962) 494; R. H. HERBER, W. R. KINGSTON und G. K. WERTHEIM, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 153.

kürzer als 10^{-7} s direkt auf Grund ihrer Isomerieverschiebungen nachgewiesen werden. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber radiochemischen Methoden, bei denen erst lange nach dem Kernzerfall die verschiedenen neugebildeten, radioaktiv markierten Verbindungen chemisch analysiert werden müssen. Das Mößbauer-Spektrum von ^{57}Fe , das nach EC-Zerfall von ^{57}Co in zweiwertigem Kobaltoxid¹⁵ beobachtet wurde, zeigte das Vorliegen von zwei- und dreiwertigem Eisen, das sich als Folge der nach dem EC-Zerfall stattfindenden Auger Prozesse gebildet hat. Höhere Ladungszustände als Fe^{3+} wurden nicht beobachtet, ihre Lebensdauer ist also kurz im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands in ^{57}Fe . Das Fe^{3+} liegt im CoO , wie kürzlich nachgewiesen wurde¹⁶, bereits 10^{-7} s nach dem Kernzerfall chemisch stabil vor.

Nach einem β^- -Zerfall können unter Erhaltung der Struktur zur Ausgangsverbindung homologe, chemisch oftmals noch nicht dargestellte Verbindungen mit einer um eins höheren Ladung gebildet werden, deren Vorliegen durch ein Mößbauer-Experiment nachgewiesen werden kann. So konnten nach dem β^- -Zerfall von ^{129}I in ^{129}Xe ¹⁷ aus IO_3^- entstandenes XeO_3 , aus IO_4^- entstandenes XeO_4 und aus ICl_4^- entstandenes, bisher unbekanntes XeCl_4 durch das Auftreten oder Nichtauftreten von Quadrupolaufspaltungen identifiziert werden. Die Stabilität dieser Verbindungen ist durch die vorliegenden Experimente allerdings nur für eine Zeit von 10^{-9} s, nämlich während der Lebensdauer des angeregten Zustands von ^{129}Xe bewiesen.

Interessanterweise konnte auch die Bildung von optisch angeregten Zuständen nach β^- -Zerfall und EC-Zerfall mit Mößbauer-Effekt nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung der Nachwirkungen des β^- -Zerfalls von ^{151}Sm in ^{151}Eu in lanthanverdünntem SmCl_3 ¹⁸, konnte die Bildung eines geringen Prozentsatzes von zweiwertigem Europium nachgewiesen werden. Außerdem zeigte die Linie des dreiwertigen Europiums eine Asymmetrie, die durch Anregung höherer optischer Niveaus des Hüllengrundzustands beim β^- -Zerfall erklärt werden kann. Eine in gleicher Weise erklärable Asymmetrie wurde auch in einem Mößbauer-Spektrum beobachtet, das nach EC-Zerfall von ^{153}Gd in ^{153}Eu aufgenommen wurde.

Weitere Informationen über Nacheffekte sollten durch Messung rückstoßfreier Kernresonanzabsorption an angeregten Zuständen, die durch (n,γ) -Reaktion bevölkert wurden, zu erwarten sein. Die Emission der dem Mößbauer-Übergang vorausgehenden prompten γ -Quanten hat einen Rückstoß zur Folge, der groß genug ist, um chemische Bindungen aufzubrechen und Gitterfehlstellen zu erzeugen. Diese Rückstoßeffekte sollten Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen rückstoßfrei emittierter γ -Linien hervorrufen. In den bisher untersuchten Fällen ^{156}Gd und ^{158}Gd ²⁰, deren Mößbauer-Übergänge durch (n,γ) -Reaktion bevölkert wurden, sind die Linienbreiten jedoch so groß, daß auf Grund von Nacheffekten zu erwartende Hyperfeinaufspaltungen nicht aufgelöst werden können.

¹⁵ G. K. WERTHEIM, *Physic. Rev.* 124 (1961) 746.

¹⁶ W. TRIFTSHÄUSER und P. P. CRAIG, *Physic. Rev. Letters* 16 (1966) 1161.

¹⁷ G. J. PERLOW und M. R. PERLOW, *Proceedings of a Symposium Chemical Effects of Nuclear Transformations*, IAEA, Wien 1965, Vol. II, S. 443.

¹⁸ CH. PROBST, Diplomarbeit TH München.

¹⁹ E. STEICHELE, W. HENNING, S. HÜFNER und P. KIENLE in *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, IAEA, Technical Report, Series No. 60, Wien 1966, S. 236.

²⁰ J. FINK und P. KIENLE, *Physic. Letters* 17 (1965) 326.

Réactions d'échange isotopique et analyses radiochimiques*

Par P. JORDAN

Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich

Summary

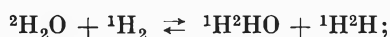
Isotopic exchanges form a special class of chemical reactions which are distinguished from all the others by certain characteristics peculiar to them. Their study gives interesting information of a fundamental nature on the reactional behaviour and the structure of the chemical elements involved in them. To know them and to take them into account is indispensable when applying techniques based on the use of radiotracers. Finally, they have recently found interesting analytical and preparatory applications in the field of the chemistry of isotopes. The author has attempted to illustrate these various aspects of isotopic exchange reactions by some characteristic examples taken from classical and recent scientific literature.

Les échanges isotopiques dans la recherche fondamentale

Réactions chimiques d'un type particulier, les échanges isotopiques constituent pour le chimiste plus un objet qu'un instrument de recherches, et ne peuvent guère, comme tels, être classés parmi les méthodes d'analyse

* Pour ne pas surcharger la littérature scientifique, déjà suffisamment encombrée, de considérations dont la plupart des éléments ont déjà fait l'objet de publications, nous nous bornerons ici à refaire rapidement le chemin suivi au cours de l'exposé. Le lecteur intéressé trouvera dans les références bibliographiques les indications lui permettant de remonter aux travaux originaux.

radiochimiques qui font l'objet de cette réunion. S'il leur a malgré tout été consacré quelques dizaines de minutes, c'est qu'ils jouent précisément, dans ce domaine peut être encore plus que dans d'autres, un rôle important qu'il n'est simplement pas possible d'ignorer et que nous allons analyser rapidement. Mais situons auparavant à grands traits les réactions d'échange à l'intention de ceux à qui la chimie des isotopes est étrangère: il y a réaction d'échange isotopique dans un système lorsque les atomes d'un même élément se substituent les uns aux autres dans un ion, une molécule, ou un réseau si un solide participe à l'échange. Il se produit par exemple un tel échange entre l'eau lourde et l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine, suivant la réaction



nous aurons l'occasion d'en examiner d'autres.

L'intérêt de ces réactions d'échange isotopique réside dans la place particulière que celles-ci prennent dans l'ensemble des réactions chimiques, ainsi que dans le caractère général et fondamental des renseignements que leur étude permet de recueillir. Place particulière au point de vue thermodynamique en ce sens que l'enthalpie de réaction est nulle dans le cas limite de l'identité de comportement physico-chimique des divers isotopes d'un même élément. Le profil de la barrière d'énergie d'activation entre les états initial et final est symétrique, l'échange ne progresse qu'en vertu de l'augmentation d'entropie du système. Place particulière en ceci encore que le système demeure chimiquement identique à lui-même au cours de la réaction, d'où la possibilité de faire des études de cinétique à l'équilibre. Une autre conséquence intéressante de cet état de choses est que toutes les réactions d'échange isotopique homogènes progressent selon une cinétique du premier ordre, quelle que soit la molécularité du mécanisme chimique responsable de l'échange. Si toutes les positions occupées par les atomes échangeants sont équivalentes au sein des molécules participant à l'échange, l'équation cinétique de ce dernier ne comporte qu'une seule constante caractéristique de temps, l'échange est dit simple. Si les positions en question ne sont pas équivalentes, l'échange est complexe, avec, par exemple, deux périodes, comme cela se présente dans le cas de l'échange Cl_2/PCl_5 , la molécule de pentachlorure de phosphore ayant la structure d'une bipyramide trigonale, et les atomes de chlore situés aux sommets échangeant moins rapidement que ceux de la base. Les faits qui viennent d'être relatés sont familiers à tous les utilisateurs d'isotopes; les lecteurs pour qui ils sont nouveaux trouveront les renseignements voulus par exemple dans les ouvrages spécialisés de WAHL et BONNER¹, HAISSINSKY², ROGINSKY³.

¹ A.C. WAHL et N.A. BONNER, *Radioactivity Applied to Chemistry*, J. Wiley, New York 1951.

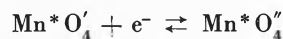
² M. HAISSINSKY, *La chimie nucléaire et ses applications*, Masson, Paris 1957.

Les réactions d'échange isotopique procèdent selon plusieurs mécanismes, qui peuvent même varier, pour une réaction donnée, selon l'énergie cinétique des atomes échangeants. C'est ainsi que dans le cas de l'échange entre un atome d'hydrogène et une molécule de méthane trisubstitué, l'échange se fait selon le même mécanisme que la réaction de WALDEN, avec inversion du pouvoir rotatoire si l'atome d'hydrogène ne possède qu'une énergie thermique. Le même échange n'est par contre possible que par collision tangentielle sans inversion si cet atome est doué d'une grande énergie cinétique, comme cela se présente dans le cas des atomes de tritium issus de processus nucléaires tels que la réaction $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ ⁴.

Il n'est d'ailleurs même pas toujours nécessaire qu'il y ait transfert effectif d'atomes entre les composantes d'un système pour que l'on puisse parler d'échange isotopique. C'est ainsi que dans une classe importante de réactions, il y a en quelque sorte simulation d'un véritable échange par simple transfert d'électron entre deux ions analogues de valences différentes; exemple:



qui peut aussi s'écrire



L'étude d'un tel échange, qui a ordinairement lieu en solution aqueuse, se ramène en fait à celle du processus de transfert électronique dans les conditions en question, dont LIBBY⁵ a fait une analyse passionnante.

L'étude des réactions d'échange isotopique hétérogènes n'est pas moins instructive que celle des réactions homogènes et livre de nombreux renseignements sur la structure des solides qui y prennent part. Les radiochimistes s'aperçurent très tôt du parti qu'ils pouvaient en tirer, et les recherches de ce genre figurent parmi les premières qui aient été entreprises au moyen d'indicateurs radioactifs. Elles montrèrent: a) Que l'échange s'arrête à la première couche superficielle du solide si celui-ci possède un réseau sans défauts, compact et stable, comme par exemple le sulfate ou le chromate de baryum. b) Que cet échange peut s'étendre à tout le solide, par diffusion homogène, à des vitesses extrêmement variables selon l'énergie d'activation, cette dernière dépendant directement de la structure du solide ainsi que des dimensions relatives de l'espèce diffusante et de la maille du réseau. c) Qu'il peut progresser par

^{3a} S.S. ROGINSKI, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.

^{3b} A.I. SCHATENSTEIN, *Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

⁴ R. WOLFGANG, *The Hot Atom Chemistry of Gas-Phase Systems*, *Progr. Reaction Kinetics* 3 (1965) 97-169.

^{5a} W.F. LIBBY, *Theory of Electron Exchange Reactions in Aqueous Solution*, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 863-8.

^{5b} N. SUTIN, *Electron Exchange Reactions*, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 12 (1962) 285.

diffusion intergranulaire dans les réseaux microcristallins, ou interplanaire dans les réseaux complexes à structure en couches comme l'a montré BUSER en son temps, dans le cas, par exemple, des oxydes complexes du cobalt et du manganèse⁶. d) Que les métaux sont souvent le siège d'échanges extrêmement rapides correspondant à plusieurs milliers de couches atomiques en quelques secondes. Il s'agit là d'un cas un peu spécial se prêtant assez mal à une étude quantitative, l'échange se faisant à la faveur du transport de métal d'un point à un autre du solide à la suite de processus couplés de dissolution et de déposition dus à des effets électrolytiques locaux.

Rôle des réactions d'échange en radiochimie analytique

Qu'en est-il, maintenant, des conséquences pratiques qui découlent, pour le radiochimiste, de l'existence des réactions d'échange isotopique. Il convient, pour en juger, de se reporter aux exposés de ce jour sur l'analyse radiométrique et l'analyse par dilution isotopique. Ces techniques, comme toutes les techniques de traçage isotopique, reposent sur l'hypothèse selon laquelle les quantités de l'isotope qui est censé marquer un élément dans une ou plusieurs composantes d'un système sont vraiment proportionnelles aux quantités de l'élément marqué présent dans les diverses phases et composantes du système en question. Le problème est donc de savoir si, du point de vue de la distribution de l'isotope considéré, les diverses composantes ou au moins certaines d'entre elles, constituent ou non un système de vases communicants. Soit par exemple une solution aqueuse contenant des ions des acides iodhydrique et iodique, et un trace impondérable de iode-131 sous forme de iodure $^{131}\text{I}^-$. S'il n'y a pas d'échange entre les deux types d'ions, le radioiode ne marquera que le iodure: La quantité d'iode déterminée par la méthode de la dilution isotopique ne représentera que l'iode présent sous forme de iodure, ou encore, la radioactivité du solide obtenu par précipitation partielle de l'iode à la suite de l'addition d'une quantité substœchiométrique d'une solution de nitrate d'argent ne sera représentative que de la quantité de iode précipitée sous forme de iodure. Si, par contre, il y a échange complet d'iode entre les deux formes chimiques sous lesquelles celui-ci est présent dans le système, les données quantitatives calculées dans les deux exemples considérés s'appliqueront indistinctement à la somme des ions contenant de l'iode. L'analyse par dilution conduira à la totalité de l'iode présent dans le système, l'activité du précipité, dans le deuxième cas, sera représentative de la somme de l'iode précipité soit comme iodure soit comme iodate. La réalité se présente toutefois rarement d'une manière aussi simple. Il n'y a guère de difficulté lorsque l'échange est complet et rapide. Mais il s'en présente, qui peuvent compromettre l'application d'une méthode radiochimique, lorsque

l'échange est lent ou incomplet. Une absence totale d'échange, qui peut être en soi désirable, demande toujours, d'autre part, à être vérifiée soigneusement, car il n'est pas rare d'observer un échange dans tel système où il ne s'en produisait pas dans des conditions légèrement différentes. Les systèmes hétérogènes et ceux en particulier dans lesquels il y a apparition d'une phase solide réclament une attention particulière, le solide fraîchement formé pouvant induire un échange susceptible de varier dans de larges limites au hasard de détails expérimentaux difficiles à définir et à reproduire. Il peut même arriver qu'il faille tenir compte des propriétés échangeantes du verre des récipients dans le cas des systèmes très dilués contenant des ions radioactifs entrant dans la composition du verre en question.

Applications récentes

Ce que nous avons vu jusqu'ici des échanges isotopiques s'est limité à l'intérêt que présentent ceux-ci pour l'étude expérimentale de questions d'un caractère plutôt théorique, ainsi qu'aux aspects plutôt négatifs sous lesquels ils peuvent se manifester si l'on n'y voue une attention suffisante. Ce serait toute fois donner de ceux-ci une image incomplète que de ne pas signaler le renouveau d'activité qui se manifeste depuis une année ou deux dans le sens d'une application purement pratique des réactions d'échange isotopique au service de la radiochimie analytique. Nous allons en donner deux exemples pour terminer. Le premier a trait à l'isolement du zinc-65 dans un mélange de radioéléments⁷. Plongeons dans une solution de ceux-ci une lame de zinc inactif: Tous les éléments dont le potentiel de décharge est inférieur à celui du zinc (c'est-à-dire sont moins «nobles» que celui-ci) vont rester en solution. Le zinc va procéder pour sa part à un échange isotopique entraînant jusqu'à 96% du radiozinc dans le solide si la teneur en zinc de la solution n'est pas trop élevée. Les métaux dont le potentiel de décharge est supérieur à celui du zinc vont se déposer sur ce dernier par cémentation, mais ils y demeureront si la lame de zinc est ensuite plongée dans une solution de zinc inactif, tandis que le radiozinc repassera en solution par échange isotopique, avec un rendement de 95% dans un cas favorable. Ce procédé ne fonctionne bien qu'avec des solutions suffisamment diluées et convient particulièrement bien aux séparations de radioéléments effectuées sans addition d'entraîneurs inactifs. Le second exemple se rapporte à une intéressante application des réactions d'échange isotopique à la séparation d'éléments inorganiques par chromatographie en phase gazeuse. Soit à effectuer la séparation d'un mélange de germanium, d'arsenic et de fer, tous trois inactifs. Le principe de la méthode⁸ consiste à faire passer le mélange des chlorures

⁶ W. BUSER et P. GRAF, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 810-29.

⁷ J. TÖRKÖ, *Kernenergie* 8 (1965) 494-5.

⁸ J. TADMOR, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1565.

de ces éléments sur une colonne à remplissage de brique pilée dont la première partie est constituée de brique saturée d'acide chlorhydrique marqué par Cl-36. L'acide, fortement adsorbé, demeure bloqué en tête de la colonne, tandis que les chlorures progressent après avoir subi un marquage isotopique par échange de chlore avec celui-ci. Il est ainsi possible de localiser les diverses composantes du mélange au moyen d'un détecteur de radioactivité, ce qui permet de les isoler sans difficulté.

Les réactions d'échange isotopique ne sont d'ailleurs pas appliquées qu'à des fins analytiques. Elles constituent par exemple un moyen extrêmement utile pour la préparation de composés organiques marqués au tritium, ou renfermant même des quantités massives de deutérium. Un procédé typique à cet égard est celui qui est basé sur l'utilisation du complexe $H_3PO_4 \cdot BF_3$, qui est particulièrement efficace pour l'introduction de deutérium ou de tritium dans toute une série de composés

organiques, y compris ceux du type aromatique, et qui a déjà fait l'objet de nombreuses publications⁹.

Autres publications sur le sujet

- C.B. AMPHLETT, Isotopic Exchange Between Different Oxidation States in Aqueous Solution, *Quart. Rev.* 8 (1954) 219-49.
 V. GOLD et D.P.N. SATCHELL, The Principles of Hydrogen Isotope Exchange Reactions in Solution, *Quart. Rev.* 9 (1955) 51.
 R. H. HERBER, Isotopic Exchange Reactions in Nonaqueous Systems, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 12 (1962) 329.
 T.H. HANDLEY, Selective Determination of Mercury by Isotopic Exchange with Mercuric Di-*n*-butyl Phosphorothioate in an Extraction System, *Anal. Chem.* 36 (1964) 153.
 F. TERA et G.H. MORRISON, Radiochemical Separations by Isotopic Ion Exchange, *Anal. Chem.* 38 (1966) 959.
 H.G. RICHTER, A Radiometric Method for Determination of Iodide in Natural Waters, *Anal. Chem.* 38 (1966) 773.
 I. H. QURESHI et M. SHABIR, Radiochemical Separation of Antimony by Isotopic Exchange, *Talanta* 13 (1966) 847.

^{9a} P.M. YAVORSKY et E. GORIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1071.

^{9b} P.M. YAVORSKY et E. GORIN, Development of Tritium Labeling of Organic Materials, US AEC NYO 10, 178.

Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen des radioisotopes

Par P. MARTINELLI

Section des Applications des Radioéléments C.E.N., Saclay (France)

Summary

X-ray fluorescence analysis is carried out by exciting the inner energetic levels of the atoms (*K*, *L* levels) and measuring the intensities of the characteristic X-ray lines emitted by the elements to be analyzed.

Excitation is generally obtained by means of X-rays or accelerated electrons from generator tubes. These techniques are being developed intensively. But it is also possible to use radioactive sources emitting α , β^- or photons.

Interesting features of the use of radioactive sources are: stability of the exciting spectrum, small size, cheapness, availability of a large variety of spectrum shapes and sources. They are used in portable apparatuses and are particularly attractive for continuous control. However, because of their low intensity, it is not possible to analyze accurately the radiations emitted by the irradiated samples. It is necessary to use methods other than diffraction to determine the intensities of the *K* and *L* X-ray lines. So they are mainly used to determine the content of known elements in matrixes of relatively stable composition. They can also be applied to the solution of more complex problems.

Various techniques using radioactive sources have been proposed. A number of industrial applications is already made.

By their contribution to automatization, these radioactive techniques have a large interest for the near future.

Première partie

Notions générales sur l'analyse par fluorescence X

L'analyse par fluorescence X se fait en mesurant l'intensité des raies X caractéristiques des atomes. Les raies X sont fréquemment émises au moment des transi-

tions entre couches électroniques consécutives à la création de lacunes dans les couches profondes de l'atome, couches *K* et *L* en particulier.

I. Processus de l'émission des raies X

Les énergies de liaison des couches et sous-couches des atomes sont bien définies et dépendent de la charge électronique ou *Z* du noyau, donc de la nature de l'élément considéré.

Supposons qu'un électron ait été éjecté de la couche *K* d'un atome de fer par exemple. En un temps extrêmement court qui est inférieur à 10^{-8} sec, cette lacune sera comblée par un électron provenant de l'une des deux sous-couches *L* (dans plus de 80% des cas), ou provenant de l'une des sous-couches *M*, etc...

La transition est généralement accompagnée de l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence des énergies entre le niveau *K* et le niveau d'où provient l'électron qui a comblé la lacune. Les transitions entre couche *L* et couche *K* donnent lieu à l'émission de raies K_α qui, pour le fer sont à 6,40 keV; les transitions entre couche *M* et couche *K* donnent lieu à l'émission de raies K_β qui, pour le fer sont aux environs de 7,06 keV.

La probabilité pour qu'un réarrangement soit suivi de l'émission d'une raie XK est appelée «rendement de fluorescence» pour cette couche. Elle est de l'ordre de 0,3 pour les atomes de fer.

Si l'on considère les événements qui suivent la création d'une lacune sur la couche L , le processus est identique, et l'on a généralement émission d'un photon XL_α ou L_β etc...

Pour le fer, les raies L_α sont émises aux environs de 0,704 keV.

Pratiquement les énergies des raies principales sont en nombre restreint et, pour les divers éléments, ces raies ont des énergies distinctes. Ceci constitue un premier avantage de l'analyse par fluorescence X.

Il convient également de remarquer que l'analyse par fluorescence X s'intéresse à peu près exclusivement aux intensités des raies K ou L , c'est-à-dire aux lacunes créées dans les couches les plus profondes des atomes. Par conséquent l'énergie des raies utiles ne se trouve guère affectée par les liaisons chimiques de l'atome avec ses voisins immédiats, sauf évidemment en ce qui concerne les éléments les plus «légers» du tableau de MENDELÉEV.

II. La création de lacunes dans les couches K et L

Après ce court rappel du processus de l'émission des raies X, examinons comment sont créées les lacunes électroniques.

Habituellement deux procédés sont utilisés:

1°

L'irradiation de l'échantillon par des photons fournis par un tube à rayons X ou des sources isotopiques. Parmi les divers processus mis en jeu lors de l'interaction des photons avec la matière, l'effet photoélectrique aboutit à l'éjection hors de l'atome d'un électron d'une couche fortement liée (couche K , couche L). Il faut néanmoins que l'énergie des photons soit plus élevée que l'énergie de liaison de la couche intéressée. Pour le fer par exemple, seuls les photons d'énergie supérieure à 7,11 keV pourront exciter la couche K , et il faudra au moins 0,849 keV pour exciter l'une de ses sous-couches L .

La probabilité pour qu'un photon d'énergie connue soit absorbé dans un échantillon par effet photoélectrique sur l'une des couches K ou L d'un atome de l'élément à doser, dépend:

- a) de la teneur de l'élément considéré.
- b) de la section efficace d'absorption photoélectrique de la couche K ou L de cet élément pour ce photon.
- c) de la section efficace globale de l'échantillon pour les autres processus d'interaction du photon avec la matière. Si l'on connaît la composition chimique de la matrice qui contient l'élément à doser, et si l'on connaît la répartition énergétique des photons incidents sur l'échantillon, on pourra calculer théoriquement – en s'aidant de tables et de graphiques, – l'intensité du rayonnement XX ou L de cet élément émergeant à la surface d'un échantillon homogène irradié, en fonction de sa teneur.

2°

L'irradiation peut se faire à l'aide de particules chargées. Ces particules peuvent être des électrons accélérés (procédés dits à émission directe et microsonde), soit des particules α ou des protons accélérés, soit des sources isotopiques d'électrons ou de particules α .

Les électrons accélérés dans les tubes que l'on rencontre couramment sur le marché ont une énergie trop faible pour franchir une fenêtre de sortie étanche au vide, l'échantillon doit être placé, dans le tube accélérateur où il prend la place de l'anticathode.

Les particules β émises par les sources radioactives ont une énergie plus élevée; de sorte que l'on n'est pas nécessairement obligé de mettre l'échantillon dans le vide.

L'absorption des électrons dans la matière se fait essentiellement par ionisation et excitation des atomes et des molécules rencontrées, et par freinage dans le champ électrique des noyaux. Le premier processus peut aboutir à la création de lacunes sur les couches K , L , etc..., le second donne lieu à l'émission de photons dits de «Bremsstrahlung» qui constituent le fond continu des spectres de rayons X.

Les particules α et les protons ont une pénétration de quelques microns, elles peuvent également ioniser les couches K ou L avec un rendement d'autant meilleur que le numéro atomique de l'absorbeur est plus faible; leur rayonnement de freinage est insignifiant aux énergies inférieures à 10 MeV.

III. Identification et mesure de l'intensité des raies X

Nous savons comment créer des lacunes électroniques sur les couches K ou L , nous savons que le réarrangement ultérieur de l'atome conduit à l'émission de raies XX , L , etc... caractéristiques de cet atome, et nous savons traiter ces phénomènes quantitativement. Il faut maintenant identifier les raies X et en mesurer l'intensité. La «finesse» et la précision de l'analyse dépendent de plusieurs facteurs: nature et intensité de la source de rayonnement primaire, rendement et pouvoir séparateur du système de sélection des raies X monoénergétiques, rendement et pouvoir séparateur des détecteurs de rayonnements, état physique et chimique de l'échantillon.

1°

L'intensité des raies X excitées dans un échantillon est proportionnelle – toutes autres choses égales – à l'intensité de la source excitatrice. Les tubes accélérateurs peuvent fournir des intensités considérables, cependant que les sources isotopiques pratiquement utilisables donnent de faibles intensités. Néanmoins la source radioactive occupe un volume faible, et son émission est stable dans le temps, tant du point de vue de la forme

du spectre que de celui de l'intensité, à la décroissance radioactive près. Son prix est généralement faible, et elle ne nécessite aucune source d'énergie.

2°

Les systèmes de sélection des raies X principaux sont: La diffraction cristalline, la sélection des hauteurs d'impulsions fournies par un détecteur proportionnel, la filtration sélective par filtres simples ou «balancés», l'emploi de cibles convertisseuses.

La diffraction cristalline permet une discrimination angulaire des raies X d'énergie voisine; pour détecter une raie X d'énergie donnée, l'arrangement géométrique échantillon-cristal détecteur doit satisfaire à la relation de BRAGG. Le pouvoir séparateur de cet instrument est excellent, mais son rendement est faible quel que soit le détecteur. On l'emploie lorsque la source est un tube générateur. Les progrès réalisés dans le domaine des cristaux et des sources radioactives permettent d'espérer son emploi futur dans les procédés radioisotopiques.

La spectrométrie des hauteurs d'impulsions se fait à l'analyseur électronique mono ou multicanaux. La détection des raies X par effet photoélectrique dans un détecteur proportionnel se traduit par une impulsion électrique dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie des raies X. Cependant la dispersion aléatoire propre aux phénomènes rencontrés entre la phase détection et la phase impulsion cause un élargissement des pics photoélectriques; le pouvoir séparateur de ces instruments est limité. On utilise le compteur à scintillations, le compteur proportionnel, le semi-conducteur, ces détecteurs étant cités par ordre de pouvoir séparateur croissant et de caractère industriel décroissant. Cette spectrométrie dite «non dispersive» est utilisée principalement dans des appareils d'analyse équipés de sources radioactives.

On peut aussi mettre à profit la variation du pouvoir absorbant des éléments en fonction de l'énergie des photons, pour éliminer des raies indésirables. On utilise fréquemment les discontinuités de pouvoir absorbant ou sauts d'absorption *K* ou *L* caractéristiques du *Z* de l'absorbeur. Par ce moyen on peut aussi, en comparant les intensités transmises par deux filtres «équilibrés» (on dit encore «balancés»), mesurer seulement l'intensité des photons dont l'énergie est comprise entre les discontinuités d'absorption de ces deux filtres, et par conséquent «isoler» une raie. L'emploi de filtres trouve de nombreuses applications à des procédés de dosage très simples utilisant les sources radioactives.

Il permet d'utiliser également le compteur de GEIGER-MÜLLER comme détecteur. Il est théoriquement possible de sélectionner des raies X en faisant la spectrométrie des photoélectrons qu'ils arrachent à une feuille mince, ou en mesurant l'intensité des raies X excitées dans une cible de numéro atomique convenable. Ces moyens ne sont pas encore appliqués.

D'une manière générale, ces procédés non dispersifs se prêtent à la construction de systèmes compacts à rendement élevé; en pratique eux seuls ont été employés dans les appareils à radioisotopes. Le rendement de ces systèmes dépend fortement du détecteur, lequel doit être convenablement choisi.

3°

L'état physique et chimique de l'échantillon joue un rôle dans l'excitation des raies X de l'élément recherché, et dans l'absorption de ces raies X avant leur sortie de l'échantillon. Si les échantillons homogènes ne donnent pas trop d'ennuis, il n'en est pas de même pour ceux de granulométrie grossière ou de forte hétérogénéité chimique. La structure cristalline et la densité jouent également un rôle. La plupart des problèmes de dosage routiniers peuvent être résolus par une préparation des échantillons convenable et aussi reproductible que possible. Dans le cas où l'on n'est pas maître des paramètres gênants on peut souvent en atténuer l'effet par l'emploi de procédés un peu plus complexes.

Le rappel de toutes ces particularités de l'analyse par fluorescence X nous a permis de faire valoir certains aspects de l'utilisation des radioisotopes. Nous exposons succinctement les procédés nouveaux basés sur leur emploi; la richesse du sujet attestée par un nombre important de publications ne permettrait pas d'en faire ici une compilation tout à fait exhaustive.

Deuxième partie

Les méthodes radioisotopiques

Les procédés radioisotopiques se différencient entre eux d'après les caractéristiques suivantes:

- nature et énergie du rayonnement émis par la source,
- géométrie employée,
- type de détecteur,
- procédé de sélection utilisé, traitement des impulsions et interprétation des résultats obtenus,
- montages de laboratoire ou appareils industriels (portatifs, «on-stream», pour laboratoires de contrôle),
- dosage d'un seul ou de plusieurs éléments à la fois.

Nous les classerons d'abord d'après la géométrie employée, tant il est vrai que la faible intensité des sources radioactives oblige à l'emploi de géométries particulières très compactes, cependant que l'avenir permettra de tirer un meilleur parti des systèmes actuels à «mauvaise» géométrie.

I. Appareils à géométrie (source-échantillon-détecteur) compacte

Le schéma le plus simple et dont le rendement est le meilleur est représenté à la figure 1. La source radio-

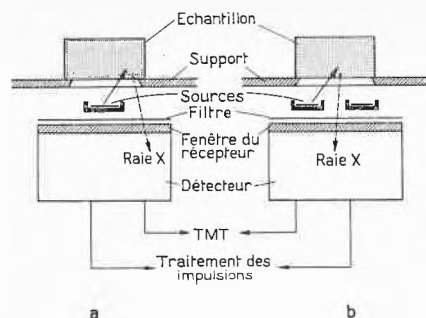


Fig. 1. Schéma de principe des systèmes à géométrie compacte

active est située au centre (fig. 1a) ou sur les bords (fig. 1b) de la fenêtre d'entrée du détecteur. Un écran généralement en métal lourd protège le détecteur du rayonnement direct. Celui-ci ne reçoit donc que les raies X et le rayonnement diffusé, renvoyé par l'échantillon et son support. Des filtres de rayonnements peuvent être placés entre la source et le détecteur. Les distances optimales source-échantillon et échantillon-détecteur sont définies expérimentalement. Elles correspondent à un maximum d'intensité des raies et à des conditions de bonne stabilité vis-à-vis des variations dans la position de l'échantillon. La distance échantillon-

Tableau 1. Principales sources radioactives utilisées en analyse par fluorescence X

Radioisotope	Période	Nature du rayonnement émis	Energie (keV)	Observations
A. Emetteurs d'X et γ mous				
^{55}Fe	2,7 ans	Raies X du Mn	5,7 keV	
^{109}Cd	470 jours	Raies X du Cd	22 keV	
		γ (faible)	87,5 keV	
^{241}Am	470 ans	Raies XK du Np	17,7 keV	Les sources à usage à industriel émettent seulement le 59,6 keV
		γ	26,4 keV	
		γ	59,6 keV	
^{153}Gd	236 jours	Raies XK de Eu	41,5 keV	
		γ	98 keV	
		γ	103 keV	
^{170}Tm	127 jours	Rayonnement de freinage	jusqu'à 1 MeV	
		γ	84 keV	
^{155}Eu	1,7 an	Rayonnement de freinage	jusqu'à 0,8 MeV (faible)	
		Raies XK de Gd	43 keV	
		γ	87 keV	
		γ	105 keV	
		γ	durs (faible)	
^{145}Sm	1,0 an	Raies XK de Pm	38,6 keV	
^{57}Co	270 jours	γ	14,0 keV	
		γ	122 keV	
		γ	136 keV	
B. Emetteurs de γ durs				
^{192}Ir	74,5 jours	γ	autour de 308 keV	
		γ	autour de 468 keV	
		γ	600 keV	
		autre γ	(négl.)	
^{137}Cs	30 ans	Raies XK de Ba	32,2 keV	
		γ	662 keV	
C. Emetteurs β^- purs				
^3H	12,3 ans	β^-	18 keV max.	Adsorbé sur Ti, Zr, Se, Er le tritium, fournit des sources de rayonnement de freinage
^{147}Pm	2,6 ans	β^-	230 keV max.	En source massive ou mélangé à des oxydes ou des métaux (Al, Ag) est utilisé comme source de photons mous
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	28 ans	β^-	610 keV max. 2240 keV max.	En source massive ou mélangé à des oxydes, ou pris en sandwich entre deux cibles, est utilisé comme source de photons mous

Note. Pratiquement toutes les sources peuvent être utilisées en analyse par fluorescence X. Les possibilités de leur emploi dépendent beaucoup de l'arrangement géométrique et de la réponse spectrale du détecteur.

détecteur est généralement inférieure à 15 mm, ce qui assure une efficacité (géométrique) de comptage maximum. L'ensemble est dans presque tous les cas léger et maniable, il peut être monté facilement, et la faible activité des sources nécessaires rend négligeable le danger d'irradiation externe. L'équipement électronique type comporte :

- une haute tension,
- une chaîne d'amplification,
- un sélecteur d'amplitude,
- des organes de sortie qui peuvent être, soit une échelle de comptage, soit un intégrateur suivi d'un enregistreur potentiométrique ou d'un millivoltmètre.

L'emploi de filtres balancés permet de supprimer le sélecteur.

Les sources utilisées (tableau 1) sont, soit des émetteurs de photons de faible énergie tels que $^3\text{H}/\text{Ti}$, $^3\text{H}/\text{Zr}$, $^{147}\text{Pm} + \text{Al}$, ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am , ^{185}W , ^{153}Gd ... pour ne citer que les principaux, soit des émetteurs de rayons α tels que le ^{210}Po , soit plus rarement des émetteurs de particules β tels que ^{147}Pm ou $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. Il faut ajouter les sources de raies XK secondaires constituées d'un émetteur de photons comme l'Américium 241 par exemple, et de cibles interchangeableables dont on utilise le rayonnement¹. Cette géométrie compacte a été principalement étudiée et développée au Centre de Wantage^{2,3,4}. Elle a fait l'objet d'études et de perfectionnements dans de nombreux pays. Nous décrirons brièvement les divers systèmes qui l'utilisent.

1°

Systèmes utilisant un compteur proportionnel

Le compteur proportionnel présente l'avantage d'avoir un meilleur pouvoir de résolution que le compteur à scintillations, et son emploi est plus pratique pour l'instant que celui des semi-conducteurs. On l'utilisera donc chaque fois que le pouvoir de résolution joue un rôle important dans la mesure, et plutôt pour la détection des raies X d'énergie nettement inférieure à 30 keV environ.

a) Pour le dosage des éléments de numéro atomique supérieur à 18

La mesure peut être faite dans l'air. Voici quelques résultats obtenus par M. J. F. CAMERON et M. J. R. RHODES en utilisant la technique des filtres balancés⁵:

- cuivre dans les alliages Cu-Sn à 0,3% près en 2 min
- cuivre dans les alliages Cu-Zn à 0,9% près en 1 min
- étain dans les alliages Sn-Pb à 0,25% près en 1 min
- tungstène dans les aciers au tungstène à 1% près en 20 sec
- cobalt dans les hydrocarbures à 0,01% près en 3 min
- uranium dans les solutions avec une sensibilité de 50 p.p.m.

J. R. RHODES et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de dosage continu du zinc dans les boues de minerais de zinc. L'erreur est de 0,02% de zinc, pour les teneurs comprises entre 0,05% et 0,5% de zinc, de 0,1% de zinc pour les teneurs comprises entre 1,5% et 3,5% de zinc et de 1% de zinc pour les teneurs comprises entre 40% et 65% de zinc⁶.

Le même groupe a pu faire le dosage au laboratoire, du cuivre contenu dans les minerais de cuivre à 0,1% Cu près, pour les teneurs comprises entre 0 et 7% de cuivre; la précision donnée tient compte de variations de teneur en fer de l'échantillon, comprises entre 0 et 6%.

En France, on peut citer plusieurs exemples d'application de cette méthode: c'est ainsi que l'Institut de recherches de la Sidérurgie a mis au point un appareil automatique qui permet de doser simultanément le calcium et le fer dans les carottes de minerai de fer. La sensibilité atteinte est meilleure que 2% absolus (G. SEIBEL⁷).

Le dosage continu du calcium contenu dans le carbonate de chaux pulvérulent, a été mis au point et se trouve exploité par une société privée; la sensibilité est meilleure que $\pm 0,5\%$ Ca. L'appareil servira à contrôler l'alimentation des fours de cimenterie (R. ALEGRE et P. LEPICARD⁸).

Nous avons appliqué ce procédé à la détermination de la teneur en nickel de dépôts de fer-nickel, dont l'épaisseur moyenne est de 1.000 Å.

G. SEIBEL⁷, les polonais DZIUNIKOWSKI⁹ et J. NIEWODNICZANSKI¹⁰ ont préconisé l'emploi de nomogrammes pour déterminer les teneurs des éléments majeurs contenus dans les minerais.

¹ J. S. WATT, Gamma Excited X-Ray Sources, *I.J.A.R.I.* 15 (1964) 617-25.

² G. B. COOK, C. E. MELLISH et J. A. PAYNE, La production de rayons X fluorescents par des isotopes capteurs d'électrons et ses applications, *Communication n° P/285 de la 2^e Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1958*.

³ J. F. CAMERON et J. R. RHODES, X-Ray Spectrometry with Radioactive Sources, *Nucleonics* 19 (1961) 53-7.

⁴ J. R. RHODES, Composition and Coating Thickness Testing Using Radioisotope Techniques, *Rapport A.E.R.E. R-4457* (1963).

⁵ J. F. CAMERON et T. FLORKOWSKI, Radioisotope Sources of Low Energy Electromagnetic Radiation and their Use in Analysis and Measurement of Coating Thickness, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources and Applications, Chicago 1964*, p. 182-205.

⁶ J. R. RHODES, T. G. AHIER et D. O. POOLE, Analysis of Zinc and Copper Ores by Radioisotopes X-Ray Fluorescence, *Rapport A.E.R.E. R-4474* (1964).

⁷ G. SEIBEL et J. Y. LETRAHON, Analyse du fer et de la chaux dans les carottes de sondage de minerais de fer lorrain..., *I.J.A.R.I.* 14 (1963) 259-71.

⁸ R. ALEGRE, P. ANDRÉ, J. C. HILLENMAYER et E. LEPICARD, Dosage continu du calcium dans le cru de cimenterie à l'aide d'une source radioactive, *Ciments et Béton n° 605* (1966) 65-7.

⁹ B. DZIUNIKOWSKI, Nomographic Interpretation Method in the X-Ray Fluorescence Analysis of Three Component Samples, *Nukleonika IX* (1964) n° 10.

¹⁰ J. NIEWODNICZANSKI, Analysis of Copper Ores in Mine Conditions by X-Ray Fluorescence Induced by Isotope Sources, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965, Communication n° SM-68/10, Ed. I.A.E.A. 1966*.

Parmi les appareils portatifs, on peut citer l'exemple de l'analyseur mis au point aux laboratoires d'Argonne (U.S.A.) par J.O. KARTTUNEN. Cet appareil dont le poids n'excède pas 5 kg permet de tracer un spectre sur enregistreur et de mesurer l'intensité d'un ou de plusieurs pics. Il a été utilisé en particulier pour le dosage du calcium et du fer dans les ciments, et pour l'analyse des alliages Cr-Ni-Mo¹¹.

b) Pour le dosage des éléments de numéro atomique inférieur à 18

On est amenés à utiliser des compteurs proportionnels à circulation de gaz munis de fenêtres d'entrée très minces en mylar ou en béryllium. L'espace compris entre le compteur et l'échantillon doit être vide d'air, ou rempli avec un gaz peu absorbant tel que l'hydrogène ou l'hélium.

Les études faites par G. SEIBEL et Y. LE TRAHON¹², V. W. KÜHN¹³, T. C. MARTIN¹⁴, G. BRUNNER¹⁵ et BURCKHARDT¹⁶, ont montré que l'on pouvait doser les éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 11 (Sodium).

M. STOEPLER et L. WIESNER ont montré que l'on pouvait analyser les gaz. On détecte la présence de SO₂ dans l'air au delà de 0,2% en volume d'après l'intensité des raies XK du soufre¹⁷.

Enfin, un appareil commercial a été mis au point au Japon par H. IMAMURA, K. UCHIDA et H. TOMINAGA¹⁸ pour le dosage simultané de l'aluminium, du silicium, du calcium et du fer dans les crus de cimenterie. L'excitation est faite au moyen de deux sources X de ³H/Zr et de deux sources α de ²¹⁰Po. Deux compteurs munis de filtres différents, et un ensemble électronique constitué de plusieurs voies de sélection et d'organes de calcul permettent d'obtenir la teneur de ces quatre éléments.

¹¹ J.O. KARTTUNEN et D.J. HENDERSON, An Improved Portable X-Ray Instrument Using Radioisotope Excitation Source, *Anal. Chem.* 37 (1965) 307-9.

¹² J.Y. LE TRAHON et G. SEIBEL, Mesure d'intensité de rayonnement X d'énergie voisine en spectrométrie non dispersive. Application à l'analyse de mélanges silico-alumine-magnésie, *I.J.A.R.I.* 14 (1963) 365-9.

¹³ V.W. KÜHN, Bremsstrahlen-Fluoreszenzanalyse, *Kerntechn., Isotopentechn. u. Chem.* 6 (1964) 239-44.

¹⁴ T.C. MARTIN et K.R. BLAKE, A Study of Fluorescent Excitation Using Isotopic X-Ray Emission, *Rapport ORO-627, Texas Nucl. Corp.* (1965).

¹⁵ G. BRUNNER et F. LEUTERITZ, Röntgenfluoreszenzapparatur für Einzelproben und Durchflussmessungen im Gebiet leichter Elemente, *Isotopenpraxis* 2 (1966) 58-63.

¹⁶ C. BURCKHARDT, A. GRÜTTER et H. STOESEL, Determination of Sulfur in Petroleum by X-Ray Analysis, *Nature* 196 (1965) n° 4857, p. 825-6.

¹⁷ M. STOEPLER, L. WIESNER et V.W. KÜHN, Continuous Gas Analyses by Means of X-Ray Fluorescence, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965, Communication SM-68/8, Ed. I.A.E.A.* 1966.

¹⁸ H. IMAMURA, K. UCHIDA et H. TOMINAGA, Fluorescent X-Ray Analyzer with Radioactive Sources for Mishing Control of Cement Ray Materials, *Radioisotopes Jap.* 14 (1965) 285-92.

¹⁹ A. ROBERT et P. MARTINELLI, Méthode radioactive d'analyse par fluorescence X des éléments légers, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964, Communication SM-55/76, Ed. I.A.E.A.* 1965.

2°

Système utilisant un compteur proportionnel sans fenêtre

Etudié au Centre de Saclay par A. ROBERT¹⁹. Ce système est destiné à l'analyse des éléments de la 2^e et de la 3^e période du tableau de MENDELÉIEV (fig. 2).

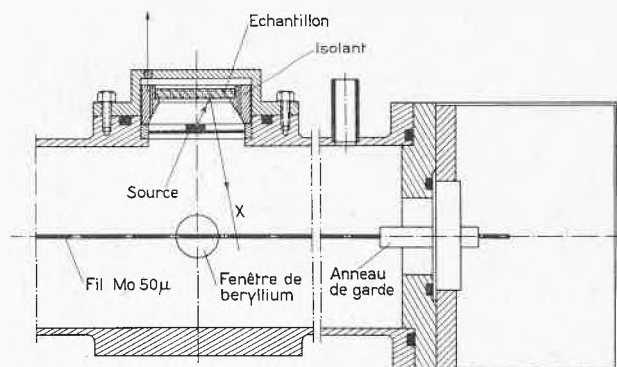


Fig. 2. Tête de mesure expérimentale pour l'analyse par fluorescence X à l'aide d'un compteur sans fenêtre

L'ensemble source-échantillon est placé dans l'atmosphère d'un compteur proportionnel à circulation de gaz. Le réglage de la pression du gaz permet de réaliser un rendement maximum du compteur pour la raie X de l'élément que l'on veut doser. Une contre-tension sert à éliminer les inconvénients dus à l'ionisation du gaz situé dans l'espace entre la source et l'échantillon. Avec une source de polonium 210 inférieure à 1 mCi et une cible de graphite, A. ROBERT a pu obtenir une intensité de 10.000 chocs/sec sous le pic du carbone; cette source convient pour les éléments de $Z = 6$ à $Z = 17$. Des sources de ⁵⁵Fe peuvent être utilisées pour exciter les raies XK des éléments dont le numéro atomique est égal ou supérieur à 11. On étudie l'application de ce système à plusieurs problèmes de dosage industriel.

3°

Systèmes utilisant un compteur à scintillations

Le compteur à scintillations a l'avantage d'être plus robuste que le compteur proportionnel, d'avoir un rendement stable, un pouvoir de résolution qui ne se détériore pratiquement pas dans le temps, et de fournir des impulsions beaucoup plus fortes que le compteur proportionnel. Il permet en outre de détecter les raies XK des éléments de numéro atomique élevé avec un rendement voisin de 100%.

Son pouvoir de résolution est relativement mauvais, surtout pour les raies X des éléments de faible numéro atomique. On l'emploie cependant avec succès pour la détection des raies X d'énergie supérieure à 4 keV grâce à l'utilisation de filtres de rayonnement; pour la détection des énergies supérieures à 20 keV environ on peut utiliser aussi la spectrométrie des hauteurs d'impulsions.

En géométrie compacte, son emploi a surtout été popularisé par J.F. CAMERON, J.R. RHODES, K.G. CARR-BRION, A.G. DARNLEY et S.H. BOWIE. Des appareils ont été construits qui permettent d'analyser les divers constituants des aciers et des bronzes²⁰.

Une méthode a été mise au point pour doser les cendres dans le charbon²¹. Des brevets ont été pris pour le dosage de l'argent sur les films photosensibles.

Cette même géométrie employée avec des sources indirectes d'Américium 241 à cible convertisseuse leur a permis de doser l'étain dans les minerais²². Il a été démontré qu'avec de telles jauges on peut faire des dosages d'éléments contenus dans les pulpes de minerais en circulation, comme la baryte dans les boues par exemple²³.

Des appareils portatifs sont utilisés couramment pour doser l'étain en place dans ses minerais²⁴.

4°

Systèmes utilisant les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont restés longtemps inutilisés en fluorescence X à cause de leur bruit de fond électronique élevé, et de la nécessité de les refroidir très fortement. Leur pouvoir de résolution théorique est environ trois fois meilleur que celui des compteurs proportionnels.

Tout récemment un appareil équipé d'un cristal de silicium diffusé au lithium a été proposé sur le marché américain. Il permet la détection d'énergies aussi basses que 3 keV. Son pouvoir de résolution devient très intéressant vers 20 keV. Nous avons pu constater qu'il sépare parfaitement les raies K_α des raies K_β du césium. Cet appareil présente l'inconvénient de nécessiter un refroidissement par l'azote liquide et un vide poussé. Mais il représente très certainement une solution d'avenir^{24a}.

5°

Systèmes utilisant des compteurs de GEIGER

Les compteurs de GEIGER à remplissage d'un mélange gaz rare-méthane présentent l'avantage de simplifier

considérablement le matériel. Il est indispensable d'utiliser la séparation des raies par filtres préférentiels ou balancés. L'effet de paroi des rayonnements parasites tend à augmenter l'erreur due aux fluctuations statistiques, mais n'affecte pas le contraste de la mesure. Les taux de comptage ne doivent pas dépasser 1000 chocs/sec environ.

On peut citer le dosage du fer dans ses minerais à $\pm 1\%$ près, et le dosage du tungstène dans les aciers à $\pm 1\%$ près (N.N. SHUMILOVSKII²⁵).

Un appareil de terrain a été construit par B. DZIUNIKOWSKI et T. FLORKOWSKI²⁶ et appliqué au dosage du fer et du cuivre dans leurs minerais.

II. Appareils à géométrie «non compacte»

On se trouve conduit à utiliser ce genre de géométrie.

- Lorsque l'on utilise des sources dont les rayonnements nécessitent un blindage efficace du détecteur.
- Lorsque les moyens mis en place pour éliminer les rayonnements parasites diffusés par l'échantillon éloignent celui-ci du détecteur. Elle permet d'opérer dans des conditions géométriques mieux définies et se prête plus facilement aux calculs théoriques. Le rendement activité-source X/détectés est bien plus mauvais que pour les appareils du type précédent.

Cette «mauvaise» géométrie peut cependant être mise à profit. En particulier elle se prête mieux à la construction de systèmes à doubles détecteurs et elle permet une meilleure élimination des raies X caractéristiques des filtres utilisés. Les sources utilisées ne sont pas nécessairement plus chères et plus dangereuses que les sources du type précédent.

Un autre avantage de ces systèmes est de permettre d'effectuer les dosages des éléments de Z élevés en excitant leurs raies XK.

1°

Appareils à source et/ou détecteur collimatés utilisant des émetteurs X ou γ

Ces appareils utilisent presque tous un compteur à scintillations. Parmi les travaux effectués, nous citerons:

- Le dispositif utilisé par L. REIFFEL pour étudier l'analyse par fluorescence X au moyen de sources de ^{147}Pm ²⁷.
- ²⁵ N.N. SHUMILOVSKII *et al.*, Utilisation des radioisotopes dans l'analyse par fluorescence pour le contrôle automatique des produits de l'enrichissement des minerais, Traduction CEA R-1719 TR; paru dans *Travail Metall. Izvest. Vyssh. Uchebn. Zaved. SSSR* 3 (1961) 140-7.
- ²⁶ T. FLORKOWSKI, B. DZIUNIKOWSKI, A. KOSIARA et M. WASSILIEWSKA, Analysis of Iron, Zinc, and Copper Ores in the Field and Laboratory by X-Ray Fluorescence Excited by $^3\text{H}/\text{Zr}$ Bremsstrahlung, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM 55/95, Ed. I.A.E.A. 1965.
- ²⁷ L. REIFFEL, Measurement and Control Methods Using Radiation, *Communication n° P/827 de la 2^e Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1958*.

²⁰ J.R. RHODES, T.W. PACKER et I.S. BOYCE, Rapid Analysis of Copper Alloys and Steels Using a Radioisotope Portable Analyser, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965*, Communication SM-68/7, Ed. I.A.E.A. 1966.

²¹ J.R. RHODES, Ore and Coal Analysis Using Radioisotope Techniques, *Symposium on Low Energy X and γ Sources and Applications, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC23, p. 206-21.

²² J.R. RHODES, T.G. AHIER et I.S. BOYCE, Determination of Tin in Tin Ores by Radioisotope X-Ray Fluorescence, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM-55/20, Ed. I.A.E.A. 1965.

²³ K.G. CARR-BRION et D.A. JENKINSON, An X-Ray Fluorescence Slurry Presenter which is Insensitive to Solid Concentration, *J. Sci. Instr.* 42 (1965) 817-8.

²⁴ S.H. U. BOWIE, A.G. DARNLEY et J.R. RHODES, Portable Radioisotope X-Ray Fluorescence Analyser, *Bull. Inst. Min. Metallurg.* 74 (1965) 947-8.

^{24a} H.R. BOWMAN, E.K. HYDE, S.G. THOMPSON et R.C. JARED, Application of High Resolution Semi-Conductor Detection in X-Ray Emission Spectroscopy, *Science* 151 (1966) n° 3710, p. 562-8.

- Divers dosages mettant en jeu des sources collimatées : terres rares dans leurs minerais (K. I. NARBUTT²⁸, W dans les aciers, Ba dans les minerais (L. GORSKI²⁹), Argent des films photographiques (J. J. EZOP³⁰), Uranium dans les solutions (S. FORBERG³¹).
- Le système utilisé par J. A. HOPE et J. S. WATT³² comporte une source constituée de Gadolinium 153 et de cibles convertisseuses interchangeables. Le détecteur est, comme dans les cas précédents, un compteur à scintillations. C'est ainsi qu'ils ont pu doser le cadmium contenu dans le zinc à mieux que 0,01% près, et l'antimoine dans le plomb à 0,013% près.
- Enfin V. W. KÜHN a étudié un système à source de T/Zr et à compteur proportionnel pour analyser les éléments légers³³.

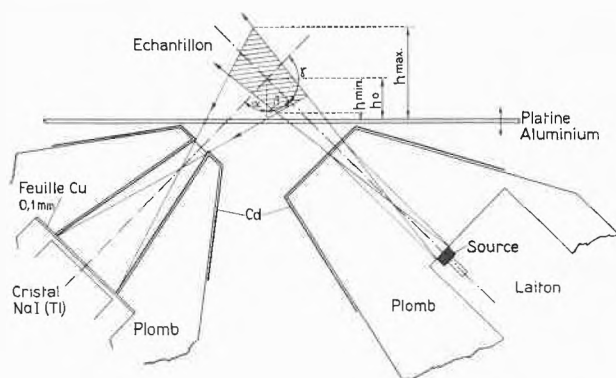


Fig. 3. Tête de mesure d'un analyseur γ -X (schéma)

Pour le dosage des éléments lourds tels que le tungstène, le plomb ou l'uranium contenus dans des matrices dont les caractéristiques physiques et chimiques sont très variables, les systèmes collimatés permettent de baser la mesure sur l'intensité des raies K de ces éléments. On peut, comme S. FORBERG³¹ exciter la fluorescence à l'aide de sources dont les photons ont une énergie à peine supérieure au potentiel minimum de la couche K. Il se trouve que les sources disponibles ont non seulement une durée de vie de quelques mois seulement, mais aussi que

leur prix est élevé et leur fabrication peu courante. On peut aussi utiliser des sources de photons plus durs telles que ¹³⁷Cs et ¹⁹²Ir. Avec celles-ci on détecte des raies XK nettement séparées du rayonnement COMPTON principal diffusé par l'échantillon. La mesure de l'intensité du rayonnement COMPTON permet en outre d'apporter une correction qui minimise l'effet de matrice. Nous avons appliqué ce principe au dosage du plomb dans les pulpes de minerais³⁴. Le schéma de tête de mesure représenté à la figure 3 nous donne un exemple de système collimaté. L'erreur faite sur la mesure était de $\pm 0,1\%$ environ pour des teneurs comprises entre 0 et 5% Pb dans le minerai. Une étude comparative des différents procédés de dosage des métaux lourds a été faite à Saclay par S. ENOMOTO. Elle montre qu'en fait chaque procédé possède un domaine d'application particulier, selon la matrice considérée.

Remarquons que l'utilisation du rayonnement COMPTON diffusé a été faite également à l'aide d'un système compact dans le cas du dosage du baryum dans les boues cité plus haut.

En effet, la teneur est obtenue en faisant le rapport des intensités observées à travers deux filtres balancés.

2°

Appareils β -X

L'excitation de la fluorescence X par particules β ³⁵ a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux parmi lesquels nous citerons L. REIFFEL³⁶, I. FILOSOFO³⁷, L. E. PREUSS³⁸, S. ENOMOTO^{39, 40} et L. LEONTIADIS⁴¹.

La figure 4 montre le schéma d'une jauge que nous avons réalisée à Saclay. Elle comporte une source de ⁹⁰(Sr + Y), un aimant permanent pour éliminer les particules β^- rétrodiffusées par l'échantillon, et un compteur proportionnel. Elle convient pour la mesure des

²⁸ K. I. NARBUTT, R. L. BARINSKY et I. S. SMIRNOVA, Analyse spectro-radiographique avec une source nucléaire de radiation primaire, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR* 130 (1960) 291, Traduction CEA R-1221.

²⁹ L. GORSKI et A. LUBECKI, Two Radiometric Methods for Rapid Tungsten Determination in Tool Steel, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM 55/94, Ed. I.A.E.A. 1965.

³⁰ J. J. EZOP et T. G. STINCHCOMB, Study: Design, and Applications of Beta-Excited X-Ray Sources, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC-23, p. 4-37.

³¹ S. FORBERG et A. ROMANODERUVO, Analysis of Uranium Solutions by Scintillation Detection of X-Ray Fluorescence Excited by ⁵⁷Co 122 keV X-Rays, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Communication SM-55/63*, Ed. I.A.E.A. 1965.

³² J. A. HOPE et J. S. WATT, Alloy Analysis and Coating Weight Determination Using γ -Ray Excited X-Ray Sources, *I.J.A.R.I.* 16 (1965) 9-14.

³³ V. W. KÜHN, Zur Röntgenfluoreszenzspektroskopie mit radioaktiven Isotopen, *Nukleonik* 4 (1962) 30-3.

³⁴ P. MARTINELLI et P. BLANQUET, Application des sources de rayons gamma au dosage des éléments lourds par fluorescence X, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg 1964*, Communication SM-55/77, Ed. I.A.E.A. 1965.

³⁵ P. LEVÊQUE et P. MARTINELLI, Etudes et applications industrielles du rayonnement de freinage externe des β^- de l'Yttrium 90, *Communication n° P/383 de la 1^{re} Conférence internationale de l'emploi d'énergie atomique pour la paix, Genève 1955*.

³⁶ L. REIFFEL, β^- Excited Low Energy X-Ray Sources, *Nucleonics* 1955 (Mars), p. 22-4.

³⁷ I. FILOSOFO, Isotopic Sources of Secondary Radiation, *Rapport ARF-1122-27 (1961) U.S.A.*

³⁸ L. E. PREUSS, H. COLLINS et J. KAHN, X-Ray Absorptiometry with Beta Stimulated X-Ray Sources and Progress Report on Compilation of Beta Excited Spectra, *Symposium on Low Energy X- and Gamma Sources, Chicago 1964*, Rapport ORNL-11 C-5/UC-23, p. 51-71.

³⁹ S. ENOMOTO et C. MORI, Analyse spectroscopique des rayons X fluorescents obtenus par l'emploi d'une source β , *J. Appl. Physics Jap.* 30 (1961), 569-77, Traduction CEA n° X 461.

⁴⁰ S. ENOMOTO et T. TANEMURA, X-Ray Spectroanalysis Using a Prometheum 147 Beta Source, *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Varsovie 1965*, Communication SM-68/5, Ed. I.A.E.A. 1966.

⁴¹ I. LEONTIADIS, Réalisation d'une jauge à fluorescence β -X pour l'analyse chimique, *Rapport CEA R-2970 (1966)*.

épaisseurs de revêtements⁴². Pour le contrôle analytique, ses performances sont au moins équivalentes à celles que l'on obtient à l'aide des systèmes compacts à sources de tritium et l'on envisage d'améliorer les qualités de cet instrument.

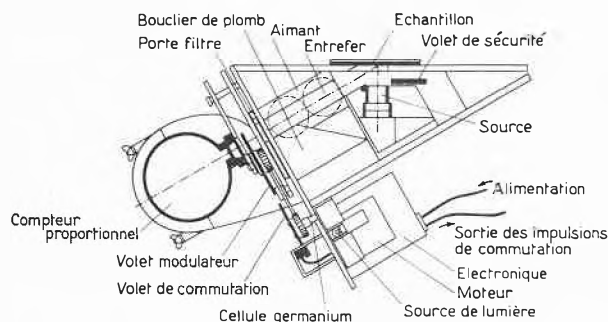


Fig. 4. Dessin d'un dispositif utilisé pour l'analyse β -X

L'excitation β -X offre les avantages principaux suivants:

- diminution de l'effet de matrice sur le rayonnement exciteur,
- pouvoir ionisant intense ce qui permet l'emploi de géométries non compactes avec tous leurs avantages,
- possibilité de têtes de mesure à détecteurs multiples,
- excitation des raies XK de $Z = 19$ à $Z = 92$ avec une même source, et même peut être au-dessous de $Z = 19$.

En contre-partie, les rayonnements parasites sont parfois gênants, mais après tout, puisqu'ils sont présents, pourquoi ne pas en tirer parti?

III. Perspectives

Nous n'avons cité que des exemples d'application de la fluorescence X radioactive.

⁴² P. MARTINELLI et G. SEIBEL, Nouveaux développements de l'analyse et de la mesure des épaisseurs par excitation des raies de fluorescence au moyen de particules β , Rapport CEA n° 1786 (1960).

En fait, cette technique permet de doser pratiquement tous les éléments de numéro atomique supérieur à 5, pour des teneurs supérieures à 1%. Les sensibilités limites et les erreurs pour les faibles teneurs sont fréquemment de l'ordre de 1⁰/100. Dans un assez grand nombre de cas favorables, des limites de détection de 50 p.p.m. ont été atteintes. Des appareils commerciaux ont fait leur apparition, et diverses applications à des contrôles industriels continus sont en cours de développement.

Le dosage simultané de plusieurs éléments a fait l'objet d'un nombre restreint d'applications. Ce problème se pose cependant fréquemment. L'amélioration de la fiabilité des systèmes à sélection d'amplitude, jointe à la vulgarisation du traitement digital des informations, permettent d'envisager des solutions viables de ce problème.

Pour le contrôle analytique continu ou séquentiel de fabrications pilotées par calculateurs, les têtes de jauges radioactives pourront être réduites – ou presque – à la source, au détecteur et à leurs accessoires électromécaniques; le calculateur se chargera d'extraire et d'exploiter les informations contenues dans les signaux électriques fournis par la jauge.

De nouveaux perfectionnements visant à accroître la sélectivité et la stabilité des mesures, peuvent être apportés par l'étude de méthodes de zéro, et l'utilisation de la diffraction par les cristaux. Il est probable que l'emploi de têtes de jauges multiples, et l'utilisation combinée d'autres méthodes radioactives, contribueront à accroître les possibilités de ce genre de matériel. Il convient par ailleurs de noter que l'on pourra parfois utiliser la même jauge pour un contrôle de variables différentes observées séquentiellement: teneurs, densité, épaisseurs de revêtements par exemple.

Enfin de nouvelles perspectives sont ouvertes pour le «logging» – ou diagraphie par fluorescence X radioactive – et pour la solution des problèmes océanographiques d'analyse in situ.

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 Ausland angenommen

Anwendung der Hammett-Gleichung auf die Acidität von 3-Brom-1,2,4-triazolen*

Summary

Ionization constants of a set of 5-substituted 3-bromo-1,2,4-triazoles have been determined by potentiometric titration. The pK_a values follow a Hammett equation with $\rho = 7,3$.

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß sich die von uns potentiometrisch bestimmten pK_a -

Werte 3-monosubstituierter 1,2,4-Triazole und 1,2,4-Triazolium-Ionen bei Verwendung der σ_m -Konstanten in Form von Hammett-Beziehungen mit ρ -Werten von

* XII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole; eingegangen am 17. Februar 1967. XI. Mitteilung: l.c.¹

¹ C.-F. KRÖGER und W. FREIBERG, Z. Chem. 5 (1965) 381.

+ 6 bzw. + 11,5 korrelieren lassen. In dieser Veröffentlichung war bereits angedeutet, daß sich auch die in der Literatur vorliegenden pK_a -Werte von Tetrazolen und Imidazolium-Ionen in gleicher Weise behandeln lassen. Bevor wir jedoch unsere auf Azole mit mehreren Stickstoffatomen verallgemeinerten Erkenntnisse publizieren konnten, erschien eine Arbeit von CHARTON², die unsere Bemühungen in dieser Richtung gegenstandslos machte. Gleichzeitig gelang es PERRIN, die pK_a -Werte von Imidazolium- und Pyrazolium-Ionen durch Verwendung von zusätzlichen Substituentenkonstanten für den Ersatz von $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch $-\text{NH}-$ auf die Hammett-Gleichung für Pyridinium-Ionen und etwas später auch die Acidität solcher Azole durch Azasubstitution auf die Acidität des Pyrrols zurückzuführen³. Dieses Verfahren versagte aber bei der Anwendung auf Azole mit drei und mehr Stickstoffatomen im Ring.

Bei 3,5-disubstituierten 1,2,4-Triazolen verhalten sich die Substituentenkonstanten σ_m nicht immer mehr befriedigend additiv, doch kann man die pK_a -Werte 3,5-disubstituierter 1,2,4-Triazole mit einem gemeinsamen Substituenten, wie z.B. 5-substituierte 3-Brom-1,2,4-triazole in Form einer Hammett-Gleichung

$$\log \frac{K}{K^0} = \rho \cdot \sigma_m = pK_a^0 - pK_a = \Delta pK_a$$

bringen, wenn man das betreffende monosubstituierte 3-Brom-1,2,4-triazol als Stammsubstanz ansieht ($pK_a^0 = 8,00^1$). Die potentiometrisch in der früher näher beschriebenen Weise¹ in 0,01-molarer wäßriger Lösung bei 20° bestimmten pK_a - und ΔpK_a -Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Nur das 3-Brom-5-phenyl-1,2,4-triazol (Nr. 5) und das 3-Brom-5-jod-1,2,4-triazol (Nr. 7) wurden auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in 0,005-molarer wäßriger Lösung titriert.

Tabelle 1. pK_a -Werte von 5-substituierten 3-Brom-1,2,4-triazolen bei 20° (in Wasser)

Nr.	3-Brom-1,2,4-triazol-Derivat	pK_a	ΔpK_a
1	5-CH ₃	8,64	- 0,64
2	5-C ₂ H ₅	8,55	- 0,55
3	5-H	8,00	-
4	5-OCH ₃	7,41	+ 0,59
5	5-C ₆ H ₅	7,38	+ 0,62
6	5-SCH ₃	6,87	+ 1,13
7	5-J	5,63	+ 2,37
8	5-Br	5,23	+ 2,77
9	5-Cl	5,22	+ 2,78

² M. CHARTON, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3346.

³ D.D. PERRIN, *J. Chem. Soc.* 1965, 5590; G.B. BARLIN und D.D. PERRIN, *Quart. Rev.* 20 (1966) 75.

Aus Abb. 1 ergibt sich graphisch ein ρ -Wert von + 7,3; das System des 3-Brom-1,2,4-triazols ist also insgesamt etwas sensibler gegen Substituenteneffekte als das 1,2,4-Triazol.

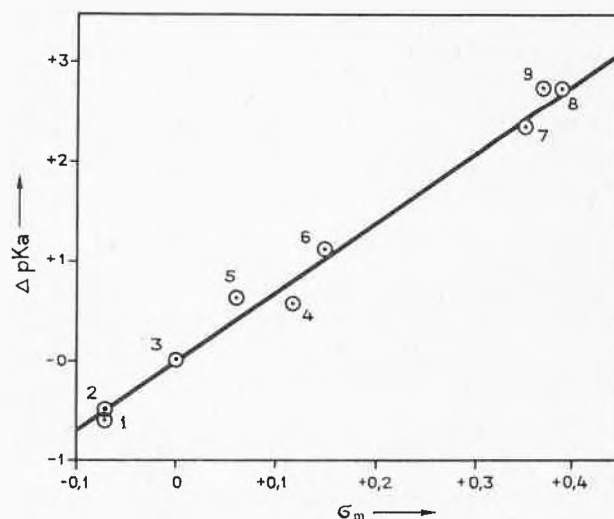


Abb. 1

Das entsprechende 3-Brom-5-hydroxy-1,2,4-triazol fügt sich mit einem pK_a -Wert von 6,14 ($\Delta pK_a = + 1,86$) und $\sigma_m = 0,12$ nicht in diese Korrelation ein. Das ist darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung in der tautomeren Form eines 3-Brom-1,2,4-triazolons-(5) vorliegt.

Die Darstellung der – abgesehen von 3, 5 und 8 – noch unbekannten 3-Brom-1,2,4-triazole erfolgte mit Ausnahme von 3 und 6 durch direkte Bromierung der entsprechenden 5-substituierten 1,2,4-Triazole⁴. Dabei konnten die Ausbeuten – verglichen mit der früher von uns beschriebenen Bromierung des 1,2,4-Triazols⁵ zu 8 durch Alkalizusatz wesentlich gesteigert werden; sie liegen jetzt für die einzelnen Verbindungen – auch für die Synthese von 8 aus dem 1,2,4-Triazol selbst – zwischen 80 und 100 %. Die Verbindungen 3 und 6 wurden durch Diazotierung der entsprechenden Aminoverbindungen in HBr gewonnen.

Analog wie bei 5-substituierten 3-Brom-1,2,4-triazolen kann die Acidität 5-substituierter 3-Amino-, 3-Methyl- und 3-Phenyl-1,2,4-triazole sowie von Derivaten, die in einer anderen tautomeren Form auftreten, wie 1,2,4-Triazolone⁶ und 1,2,4-Triazolthione behandelt werden.

WALTER FREIBERG und CARL-FRIEDRICH KRÖGER

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald (DDR)

⁴ C.-F. KRÖGER und R. MIETHCHEN, *Chem. Ber.* (im Druck); R. MIETHCHEN, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1966.

⁵ C.-F. KRÖGER und H. FRANK, *Angew. Chem.* 77 (1965) 429, 928.

⁶ J. SCHMIDT und H. GEHLEN, *Z. Chem.* 5 (1965) 304.

Die Tautomerie des 1,2,4-Triazols*

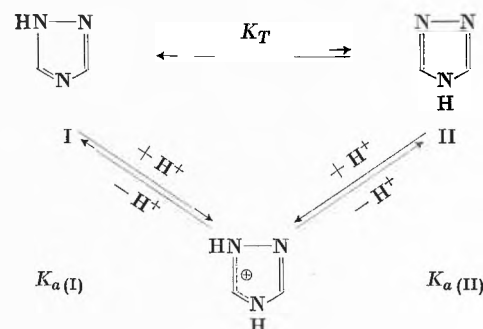
Summary

The tautomeric constant of 1,2,4-triazole has been estimated from potentiometrically determined ionization constants of 1- and 4-alkyl-1,2,4-triazoles. The tautomeric ratio of (1H)- to (4H)-1,2,4-triazole is about 5–10 : 1.

Beim 1,2,4-Triazol – das gleiche gilt für 3,5-sym.-disubstituierte 1,2,4-Triazole – sind zwei tautomere Formen möglich, die (1H)-Form I und die (4H)-Form II. Durch schnellen intra- oder intermolekularen Protonenaustausch zwischen den N-Atomen 1 und 2 in I wird die 3- und die 5-Stellung äquivalent, so daß im Protonenresonanzspektrum des 1,2,4-Triazols in wäßriger Lösung nur ein einziges, nicht aufgespaltenes Signal für die C-H-Protonen erscheint¹.

Hingegen ist die Formulierung von POTTS², die zunächst auch von anderen Autoren³ übernommen wurde, unkorrekt und irreführend⁴: Danach soll das Wasserstoffatom den drei Stickstoffatomen des 1,2,4-Triazols gemeinsam angehören, indem die über den Ring delokalisierte negative Partialladung durch eine entsprechende positive Ladung am H-Atom kompensiert wird. Überdies werden dort Ergebnisse von Dipolmomentmessungen^{5a} falsch interpretiert.

Nach JENSEN und FRIEDIGER^{5a} liegt auf Grund eines Vergleichs der Dipolmomente des 1-Phenyl-1,2,4-triazols (2,88 D in Benzol) und des 4-Phenyl-1,2,4-triazols (5,63 D in Benzol) mit dem des 1,2,4-Triazols (3,17 D in Dioxan) hauptsächlich die (1H)-Form I und nicht die (4H)-Form II vor. Kürzlich wurde eine recht gute Übereinstimmung zwischen den in Dioxan gemessenen Dipolmomenten des 1-Methyl-1,2,4-triazols (3,50 D) und des 1,2,4-Triazols (3,29 D) sowie dem an einem Modell für die (1H)-Form durch Vektoraddition mit Hilfe der Dipolmomente des Pyrrols und Pyridins erhaltenen Moment von 3,24 D gefunden^{5b}. Auch für den kristallinen Zustand wird bei der Interpretation einer Röntgenstrukturanalyse des 1,2,4-Triazols der (1H)-Form der Vorzug gegeben⁶.



Es sollte nun möglich sein, die Tautomeriekonstante für das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ in wäßriger Lösung aus den Basizitätskonstanten von 1-Alkyl- und 4-Alkyl-1,2,4-triazolen bzw. den Aciditätskonstanten der entsprechenden Kationsäuren abzuschätzen⁷.

$$K_T = \frac{[I]}{[II]} = \frac{K_a(I)}{K_a(II)} \approx \frac{K_a(1\text{-Alkyl})}{K_a(4\text{-Alkyl})}$$

oder

$$\log K_T \approx pK_{a(4\text{-Alkyl})} - pK_{a(1\text{-Alkyl})}$$

In der Literatur fand sich bisher nur die Angabe, daß eine wäßrige Lösung des 4-Methyl-1,2,4-triazols stark alkalisch reagiert⁸, während das 1-Methyl-1,2,4-triazol keine alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier zeigt⁹. Wir haben deshalb die pK_a -Werte des 1-Methyl- und 4-Methyl-1,2,4-triazols und – da beide Substanzen stark hygroskopisch sind, die erste Verbindung zudem eine Flüssigkeit ist – auch des 1-Benzyl- und 4-Benzyl-1,2,4-triazols in wäßriger Lösung nach dem früher¹⁰ näher beschriebenen Verfahren potentiometrisch in 0,01-molarer Lösung bestimmt¹¹ (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. pK_a -Werte von 1,2,4-Triazolium-Ionen für 20°C (in Wasser)

	pK_a	$\log K_T$	K_T
1,2,4-Triazol	2,27 ¹⁰		
1-Methyl-1,2,4-triazol	1,7 ± 0,1		
4-Methyl-1,2,4-triazol	2,7 ± 0,05	1,0	10
1-Benzyl-1,2,4-triazol	1,84 ± 0,05		
4-Benzyl-1,2,4-triazol	2,41 ± 0,03	0,57	4
4-Phenyl-1,2,4-triazol	2,10 ± 0,05		

* XIII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole, eingegangen am 17. Februar 1967; Teil der Diplomarbeit W. FREIBERG, Universität Greifswald 1964. XII. Mitteilung: W. FREIBERG und C.-F. KRÖGER, *Chimia* 21 (1967) 159.

¹ N. JOOP und H. ZIMMERMANN, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 440.

² K. T. POTTS, *Chem. Rev.* 61 (1961) 109.

³ G. I. TSCHIPEN und W. J. GRINSTEIN, *Nachr. Akad. Wiss. Lett. SSR, chem. Ser.* 1962, 401; *Chem. Abstr.* 59 (1963) 6227.

⁴ A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Advances Heterocycl. Chem.* 2 (1963) 34.

⁵ a) K. A. JENSEN und A. FRIEDIGER, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.* XX (1943) Nr. 20, S. 11 f.; *Chem. Zbl.* 1944 I, 416; b) I. B. MASCHKEIKA, G. I. TSCHIPEN und S. A. HILLER, *Chem. heterozykl. Verbind.* [russ.] 1966, 776.

⁶ M. DEUSCHL, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 550.

⁷ Zur Methode vgl. S. F. MASON, *J. Chem. Soc.* 1958, 674.

⁸ M. FREUND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29 (1896) 2490.

⁹ G. PELLIZZARI und A. SOLDI, *Gazz. Chim. Ital.* 35 I (1905) 376.

¹⁰ C.-F. KRÖGER und W. FREIBERG, *Z. Chem.* 5 (1965) 381.

¹¹ Die inzwischen von L. I. BAGAL, M. S. PEWSNER und W. A. LOPYREW, *Chem. heterozykl. Verbind.* [russ.] 1966, 440; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 12204, durch Rücktitration der Nitrate des 1,2,4-Triazols und seines 1- und 4-Methyl-Derivats direkt aus dem pH-Wert der Halbneutralisation gewonnenen pK_b -Werte (11,02, 10,80 bzw. 10,60) sind unbrauchbar, da in diesem pH-Bereich Aktivitätskorrekturen unerlässlich sind.

Die gegenüber den 1-substituierten 1,2,4-Triazolen etwas größere Basizität der 4-substituierten 1,2,4-Triazole kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich für das 4-Phenyl-1,2,4-triazol, das auf Grund der geringeren Löslichkeit in 0,005-molarer Lösung titriert wurde, potentiometrisch noch ein pK_a -Wert messen ließ, während das 1-Phenyl-1,2,4-triazol hierfür bereits zu schwach basisch war.

Die Substanzen, die mit Ausnahme des 4-Benzyl-1,2,4-triazols (Schmp. 108–109° aus Toluol) sämtlich bekannt sind, wurden durch reduktive oder oxydative Entschwefelung der entsprechend substituierten 1,2,4-Triazolthione gewonnen¹² und zeigten die in der Literatur angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte.

Die aus den pK_a -Werten der 1- und 4-alkylsubstituierten 1,2,4-Triazole erhaltenen Werte für K_T (vgl. Tab. 1) stellen auf Grund der geringen Differenz der pK_a -Werte und deren größerer Fehlerbreite in diesem pH-Bereich nur grobe Näherungswerte dar. Immerhin dürften sie die Dimension richtig wiedergeben, so daß in wäßriger Lösung auf etwa 5 bis 10 Molekeln (1H)-1,2,4-Triazol eine Molekel (4H)-1,2,4-Triazol kommt. Entsprechende Untersuchungen an 4(5)-Nitro-imidazolen haben ergeben, daß hier umgekehrt das (1H)-4-Nitro-imidazol, das formal dem (4H)-1,2,4-Triazol entspricht, gegenüber dem (1H)-5-Nitro-imidazol, das dem (1H)-1,2,4-Triazol entspricht, etwa im Verhältnis von 320 bis 500:1 überwiegt¹³. Allerdings beeinflußt die C-NO₂-Gruppe die Basizität und Acidität der genannten Azole stärker als die Azasubstitution, wie ein Vergleich der basischen und sauren pK_a -Werte des 1,2,4-Triazols¹⁰ mit den entsprechenden Werten für das 4-Nitro-imidazol¹³ und das 4-Nitro-pyrazol¹⁴ zeigt. Beim 4(5)-Chlor-imidazol, das einen induktiv schwächer wirksamen Substituenten ent-

hält, verringert sich das Verhältnis der Tautomeren auf 45:1^{13c}, beim 4(5)-Brom-imidazol schließlich auf 35:1^{13b}, so daß das obige Tautomerenverhältnis für das 1,2,4-Triazol plausibel erscheint.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit des geschilderten Verfahrens ist, daß die Modellsubstanzen für die beiden Tautomeren bei der Protonierung, abgesehen von der Alkylsubstitution, ein gemeinsames Kation bilden¹⁵. Da nach Protonenresonanzuntersuchungen an Imidazolen¹⁶ Azole am Azastickstoff protoniert werden, führt die Protonierung der 4-Alkyl-1,2,4-triazole am Stickstoffatom 1 oder 2 zum gleichen Azaimidazolium-Kation. Dagegen ist bei den 1-Alkyl-1,2,4-triazolen außer der Protonierung am Stickstoffatom 4 zum Azaimidazolium-Kation prinzipiell noch die Protonierung am N-Atom 2 zu einem Azapyrazolium-Kation möglich. Betrachtet man die entsprechenden C-Nitro-Substitutionsprodukte, das 1-Methyl-5-nitro-imidazol¹³ und das 4-Nitro-pyrazol¹⁴, die nur in eindeutiger Weise protoniert werden können, als geeignete Modellsubstanzen für die beiden möglichen Azasubstitutionen, so läßt sich aus deren basischen pK_a -Werten ein Verhältnis von etwa 10000:1 für die Protonierung zum Azaimidazolium- bzw. Azapyrazolium-Ion abschätzen. Dabei bleibt der Einfluß der N-Methylgruppe in der erstgenannten Verbindung unberücksichtigt. Man wird daher bei der Protonierung der 1-Alkyl-1,2,4-triazole mit einem ähnlichen Verhältnis für die Bildung von Azaimidazolium- und Azapyrazolium-Ionen rechnen dürfen. Das aber genügt, um die weiter oben angestellten Tautomeriebetrachtungen zu rechtfertigen.

CARL-FRIEDRICH KRÖGER und WALTER FREIBERG

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald (DDR)

¹² C.-F. KRÖGER, L. GÄRTNER und U. OLTHOFF, unveröffentlicht; L. GÄRTNER, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1959; U. OLTHOFF, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1963.

¹³ a) A. GRIMISON, J. H. RIDD und B. V. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1960, 1352; b) E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2840; c) G. G. GALLO, C. R. PASQUALUCCI, P. RADAELLI und G. C. LANCINI, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 862.

¹⁴ M. W. AUSTIN, J. R. BLACKBOROW, J. H. RIDD und B. V. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1965, 1051.

¹⁵ Vgl. A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Advances Heterocycl. Chem.* 1 (1963) 326f.

¹⁶ H. A. STAAB und A. MANN SCHRECK, *Tetrahedron Letters* 1962, 913; A. MANN SCHRECK, W. SEITZ und H. A. STAAB, *Z. Elektrochem.* 67 (1963) 470.

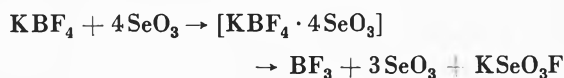
Über einige Reaktionen des Selentrioxids III¹

Summary

The reaction of KBF₄ with SeO₃ and K₂SeO₄ yields not the expected KSeO₃F, but SeO₂F₂. KSeO₃F is obtained by the reaction of SeO₂F₂ with K₂SeO₄.

Destilliert man SO₃ auf kristallisiertes KBF₄, so erhält man eine Additionsverbindung der Formel KBF₄ · 4SO₃, die bei 80° in KSO₃F · SO₃ und BF₃ übergeht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entweicht SO₃, und es

bleibt festes KSO₃F zurück². Die zu KSO₃F analogen Salze der Fluoroseleensäure waren bisher unbekannt³. Wir versuchten, KSeO₃F analog der eingangs erwähnten Methode zur Synthese von KSO₃F herzustellen:



² P. BAUMGARTEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 73 (1940) 1397.

³ I. WILHELM (Diss. München 1962) hatte zwar durch Umsatz von KHF₂ mit SeO₃ in flüssigem SO₂ eine feste Substanz isoliert und als KSeO₃F betrachtet. Diese Vermutung ist jedoch durch keinerlei analytische Hinweise gestützt.

¹ Eingegangen am 28. Februar 1967. I. vgl. H. BARTELS und E. CLASS, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 179; II. vgl. E. CLASS, *Experientia* 22 (1966) 133.

KBF_4 und SeO_3 wurden im Verhältnis 1 : 4 gemischt und auf 65 bis 70° erwärmt, wobei unter Gasentwicklung Sintern eintrat. Aus der hochviskosen, in der Hitze stark rauchenden Masse konnte durch Destillation im Hochvakuum auf 70 bis 105° unter Verwendung einer auf -60° gekühlten Vorlage eine klare, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt etwa -10° erhalten werden, in der sich Se^{VI} und F^- qualitativ nachweisen lassen. Der Destillationsrückstand war nach einstündigem Erhitzen auf 130°/0,01 Torr frei von Fluor und bestand aus K_2SeO_4 .

An leicht flüchtigen Se^{VI} -F-Verbindungen sind bis heute nur SeF_6 und SeO_2F_2 bekannt. Ersteres siedet jedoch bei -35° und ist relativ stabil, während unser Destillat, Sdp. -10°, sehr hydrolyseempfindlich war. Es dürfte sich also mit Sicherheit um SeO_2F_2 , Selen-dioxid-difluorid, handeln, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Es lag nun nahe, SeO_2F_2 und K_2SeO_4 unter milderen Bedingungen reagieren zu lassen, um so zu dem gewünschten Kaliumfluorosenolat zu gelangen:



Reines SeO_2F_2 wurde nach ENGELBRECHT und STOLL⁴ aus BaSeO_4 und HSO_3F hergestellt, in einer Kühlfalle kondensiert und dann in einen auf -60° gekühlten Kol-

⁴ A. ENGELBRECHT und B. STOLL, *Z. anorg. Chem.* 292 (1957) 20.

ben destilliert, der fein pulverisiertes K_2SeO_4 enthielt. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur nahm das Volumen des Festkörpers allmählich zu. Es bildete sich eine farblose, kristalline, hygroskopische Substanz. Wie die Elementaranalyse zeigt, entspricht die Zusammensetzung des Produkts nahezu reinem KSeO_3F :

Se^{VI}	Ber.: 42,67	Gef.: 41,1 %
F	10,25	10,4 %
K	21,13	19,9 %

Ein Hinweis, daß es sich tatsächlich um eine einheitliche, eine Se-F-Bindung enthaltende Verbindung und nicht um ein Gemisch handelt, ergibt sich mit Hilfe der Änderung der Leitfähigkeit bei der konduktometrisch verfolgten Hydrolyse⁶.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. ERLNMEYER für zahlreiche Ratschläge und Herrn Dr. B. PRIJS für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

P. MARTIN, A. SCHOLER und E. CLASS

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel (Schweiz)

⁵ P. A. PAGEL und J. C. MIERS, *J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 10 (1938) 334.

⁶ Nach Abschluß unserer Versuche erschien eine Arbeit von K. DOSTÁL und M. ČERNÍK, *Z. Chem.* 6 (1966) 424, in welcher die Herstellung von KSeO_3F aus SeO_3 und KF in flüssigem HF beschrieben wird. In der gleichen Arbeit wird die Reaktion von SeO_2F_2 mit N_2O_3 und N_2O_4 beschrieben, die in Analogie zu unserer Synthese von KSeO_3F zu NOSeO_3F bzw. $\text{NO}_2\text{SeO}_3\text{F}$ führte.

Chronique Chronik Cronaca

75 Jahre kantonales Technikum in Burgdorf

Die höhere technische Lehranstalt in Burgdorf feierte im März ihr 75jähriges Bestehen. Zu diesem Anlaß erschien eine Schrift, die über die Schule orientiert. Besonders bemerkenswert ist darin der Aufsatz «Mensch und Technik in unserer Zeit, Probleme des technischen Zeitalters in sozialer und seelischer Sicht» von Prof. Dr. H. ZBINDEN. Der kompetente Autor legt dar, wie der Siegeslauf der Technik zum Ansporn und zum Helfer für die Bereitung einer geistigen Grundlage werden kann, die mit der Zeit den Reichtum der Mittel durch den Reichtum der Ziele adelt.

Neben den vier Abteilungen für Hoch- und Tiefbautechnik, Maschinen- und Elektrotechnik besteht seit der Gründung der Lehranstalt eine Abteilung für Chemie. Ihre Absolventen haben bei Beginn des Studiums eine dreijährige Laborantenlehrzeit hinter sich und bringen damit für ihre Weiterausbildung während sechs Semestern bis zum Diplom schon wertvolles fachliches Rüstzeug mit. Der Unterricht an der Chemie-Abteilung strebt eine gründliche theoretische Grundausbildung in allen chemischen Disziplinen nach zeitgemäßen Gesichtspunkten an. Die gut ausgerüsteten Laboratorien gestatten neben den herkömmlichen experimentellen Arbeiten auch die Behandlung moderner physikalisch-chemischer Methoden, und eine beachtliche Bibliothek dient dem Literaturstudium für Semester- und Diplomarbeiten. Der diplomierte Chemiker HTL hat sehr man-

nigfache Berufsaussichten. Wenn die Ausbildung auch mehr den Einsatz in der Fabrikation chemischer Unternehmen jeglicher Art zum Ziel hat, sind dennoch viele Absolventen in Laboratorien der Forschung und des Betriebes sowie auf anwendungstechnischem Gebiet tätig.

Otto-Nägeli-Preis. An der Stiftungsversammlung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wurde der Otto-Nägeli-Preis Prof. Dr. med. ALBERT RENOLD, Ordinarius für Biochemie an der Universität Genf, verliehen. Der aus den USA in die Schweiz zurückgekehrte Preisträger hat sich um den Aufbau der klinischen Biochemie in unserm Lande besonders verdient gemacht. Die Arbeiten von Professor RENOLD stellen einen originellen und die weitere Forschung anregenden Beitrag zur Kenntnis der Stoffwechselkrankheiten dar.

Haller-Medaille des svcc 1967. Der Vorstand des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen (svcc) hat beschlossen, ERNST WEISS, dipl. Chem., Leiter der Entwicklungsabteilung der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil, die diesjährige Haller-Medaille zu verleihen. Diese Auszeichnung wird an Fachkollegen abgegeben, die sich in hervorragender Weise um die Textilveredlungsindustrie verdient gemacht haben.

Forschungsprofessur für Schweizer Forscher. Dem 1924 als Bürger von Basel geborenen Professor HANS NOLL, Dozent für Chemie an der Northwestern University in Evanston, wurde

eine mit 750 000 Dollar ausgestattete Forschungsprofessur der American Cancer Society verliehen. Sie ist dazu bestimmt, während seiner ganzen akademischen Laufbahn die Forschungen über Ursachen und Heilung des Krebses zu fördern.

Universität Bern. Dr. MARCEL BICKEL, Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut, hat sich an der medizinischen Fakultät für das Gebiet der Biochemie, speziell der biochemischen Pharmakologie, als Privatdozent habilitiert.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat den 30jährigen Dr. RAGHAVAN NARASIMHAN aus Madras (Indien) zum neuen

Ordinarius für Mathematik ernannt. Dr. NARASIMHAN war bis 1966 Professor am Tata Institute of Fundamental Research in Bombay und ist zur Zeit Mitglied des Institute for Advanced Studies in Princeton (USA).

Eidgenössische Technische Hochschule. PD Dr. JAKOB LANDIS wurde zum Assistenzprofessor für Tierernährung ernannt. – Dr. P. P. SPEISER, Extraordinarius für Arzneiformung und Arzneizubereitung, wurde zum ordentlichen Professor für das gleiche Fachgebiet befördert. – Dr. RALF HÜTTER wurde zum Assistenzprofessor für Mikrobiologie ernannt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 27. April: Dr. HANNES (Farbenfabrik Bayer, Abteilung Angewandte Physik, Leverkusen), Interferometrische Messungen an Phasenstrukturen für die Holographie. – 11. Mai: Dr. N. GÜNTHER (Granada), Die Theorie des Horopters.

Erweiterte ILMAC 68. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat beschlossen, die 4. ILMAC vom 9. bis 14. September 1968 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchzuführen. Den Wünschen aus Ausstellerkreisen entsprechend wird diese Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie nun auch auf das Gebiet der Verfahrenstechnik ausgedehnt, wobei das Hauptgewicht nach wie vor auf der Laboratoriumstechnik liegen und der übersichtliche Rahmen der Veranstaltung gewahrt werden soll. Nach dem letztjährigen Erfolg werden die mit der Fachmesse verbundenen Fachtagungen abermals in der erweiterten Form eines Schweizerischen Treffens für Chemie gestaltet.

Schweizer Mustermesse. In Basel wird vom 15. bis 25. April 1967 die 51. Schweizer Mustermesse durchgeführt.

Terminplan 1967/68 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. 9. bis 16. Mai 1967 in Athen: 2. *Europäisches Symposium «Süßwasser aus dem Meer»*. Sekretariat: Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», P.O.B. 1199, Omonoia, Athen (Griechenland). – 6. bis 9. Juni 1967 in Eindhoven: *International Symposium on Fluidisation*. Sekretariat: Technische Hogeschool, Sectie Fysische Technologie, Insulinde laan 2, Eindhoven (Niederlande). – 21. bis 29. Juni 1967 in Frankfurt am Main: *Europäisches Treffen für Chemische Technik 1967* anlässlich der Achema-Tagung. Sekretariat: Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main. – November 1967 in Helsinki: *Finnische Tage der Chemie 1967*. Sekretariat: Kemian Keskusliitto, Postfach 10058, Helsinki 10 (Finnland). – Dezember 1967 in Nizza: *Symposium international sur la chimie et le froid dans l'industrie chimique (l'ammoniac liquide)*. Sekretariat: sci, route de St-Cloud 80, F-92 Rueil-Malmaison (Frankreich). – 8. bis 10. April 1968 in Bristol: 3. *Europäisches Symposium «Lebensmittel»*. Sekretariat: Dr. W. FRITSCH, Sekretariat der Arbeitsgruppe Lebensmittel, GDCh, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main (Deutschland). – 27. bis 29. Mai 1968 in Paris: *Journées Internationales de Génie Chimique dans le Cadre de la Conférence Internationale des Arts Chimiques*. Sekretariat: sci, route de St-Cloud 80, F-92 Rueil-Malmaison (Frankreich). – Juni 1968 in Frankfurt am Main: *Dechema-Jahrestagung 1968*. Sekretariat: Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main. – 9. bis 11. September 1968 in Brüssel: 4. *Europäisches Symposium «Chemische Reaktionstechnik»*. Sekretariat: Prof. Dr. R. JOTTRAND, Université Libre, avenue A.-Buyl 87, Brüssel (Belgien). – September 1968 in Basel: 2. *Schweizerisches Treffen für Chemie*. Sekretariat: Schweizerischer Chemiker-Verband, Falkenstraße 12, 8008 Zürich.

Terminplan 1967/68 der Europäischen Föderation Korrosion. 24. bis 25. Mai 1967 in Liège: *Phénomènes de Corrosion et d'Anticorrosion*. Sekretariat: Centre d'Etude et de Documentation des Eaux (CEBEDEAU), rue A.-Stévert 2, Liège (Belgien). – September 1967 in Budapest: *Korrosionskonferenz «Zeitgemäße Korrosionsschutzverfahren der Stahlkonstruktionen»*. Sekretariat: Gépípari Tudományos Egyesület, Szabadságter 17, Budapest V (Ungarn). – 12. bis 14. Juni 1968 in London: *Europäische Tagung «Corrosion and Protection of Pipelines»*. Sekretariat: British Joint Corrosion Group, 14, Belgrave Square, London S.W.1. – 20. bis 24. September 1968 in Athen: *II^e Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures*. Sekretariat: Centre de Recherches et d'Etudes Océanographique, quai Branly 1, Paris 7^e.

Fachtagung Elektronik 1967. Während der Hannover Messe (29. April bis 7. Mai 1967) wird die Fachtagung Elektronik 1967 durchgeführt. Sie findet statt am 2./3. Mai unter Leitung von Dr. K. STEIMEL. Das Generalthema lautet: *Digitale Datenverarbeitung*. Als Teilnehmergebühr wird ein Betrag von DM 60,- erhoben. Die Teilnehmerkarte berechtigt zum Eintritt zur Hannover-Messe und zum Bezug der in einer Broschüre zusammengefaßten Vorträge. Die Anmeldeunterlagen sind zu beziehen bei der Deutschen Messe- und Ausstellungs-AG, Abteilung Vb, D-3000 Hannover-Messegeleände.

International Engineering and Marine Exhibition. Diese Ausstellung findet vom 25. April bis 4. Mai 1967 in Earls Court und Olympia, London, statt. Auskunft erteilt die Industrial & Trade Fairs Holding Ltd., Commonwealth House, 1/19 New Oxford Street, London W.C.1.

Euratom-Konferenzen. Das Büro Eurisotop veranstaltet als Abschluß der Aktion zur Förderung der Isotopen- und Strahlenanwendung in der Textilindustrie die beiden folgenden Konferenzen: Vom 8. bis 10. Mai 1967 in Evian-les-Bains (Frankreich): «Anwendungen radiometrischer Methoden und die Beseitigung elektrostatischer Aufladungen in der Textilindustrie», verbunden mit einer Ausstellung. – Vom 3. bis 5. Juli 1967 in Baden-Baden: «Anwendungen radiochemischer Methoden und der Bestrahlungstechnik in der Textilindustrie». Anmeldungen sind bis spätestens 20. Mai 1967 an das Büro Eurisotop, Euratom, rue Belliard 51-53, Brüssel-4 (Belgien), zu richten. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt.

Internationales Symposium über physikalische organische Chemie. Die griechische Atomenergiekommission und die Michigan State University veranstalten gemeinsam das erste internationale Symposium über physikalische organische Chemie vom 26. bis 30. Juni 1967 in Athen. Das Hauptthema der Tagung heißt «Carbonium Ions». Auskunft erteilt Prof. Dr. G. J. KARABATSOS, Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing (Michigan 48823, USA).

Fettwissenschaft. Die Vortragstagung 1967 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. findet vom 1. bis 6. Oktober 1967 in Mainz statt. Das vorläufige Programm mit den Anmeldeunterlagen steht ab Juni für Interessenten bei der

Geschäftsstelle der DGF, Diepenbrockstraße 32, D-44 Münster (Westfalen, Deutschland), zu Verfügung.

Drupa. Die 5. Internationale Messe Druck und Papier, Drupa, findet vom 26. Mai bis 8. Juni 1967 in Düsseldorf statt. Auskunft erteilt die Nowea, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf.

IAEO-Kolloquien. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) in Wien veranstaltet die folgenden Kolloquien: Vom 5. bis 9. Juni 1967 in Istanbul: Kolloquium über die Verwendung der Radioisotopen und der ionisierenden Strahlung beim Studium der Bodenbeschaffenheit und der Bewässerung, insbesondere der Beziehungen Boden-Wasser-Pflanze. – Vom 28. August bis 1. September 1967 in Sofia (Bulgarien): Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen zum Studium des Stoffwechsels von Stickstoff bei den Beziehungen Boden-Pflanze-Tier. Programme und Anmeldeformulare können beim Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Gurtengasse 3, 3003 Bern, bezogen werden.

Internationales Symposium über Arzneimittelforschung. Die Medical Chemistry Group des Chemical Institute of Canada veranstaltet vom 12. bis 14. Juni 1967 in Montreal (Kanada), das erste internationale Symposium über Arzneimittelforschung. Auskunft erteilt The Chemical Institute of Canada, 151 Slater Street, Ottawa 4 (Kanada).

Euchem-Konferenz über Hochtemperaturchemie. Vom 17. bis 21. Oktober 1967 findet im Kurhaus Semmering, Semmering (Österreich), eine Euchem-Konferenz mit dem Thema «Hochtemperaturchemie» statt. Die Teilnehmerzahl ist auf etwa 100 Personen beschränkt. Auskunft und Anmeldung bei Dr. A. NECKEL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien.

Arbeitsschutz. In Düsseldorf findet vom 15. bis 18. November 1967 eine Ausstellung mit Kongreß für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin statt. Der Kongreß wird eine Reihe sehr aktueller Themen über den modernen Arbeitsschutz behandeln und dabei auch auf die Probleme eingehen, die sich durch die verschiedenen Mechanisierungsstadien bis zur vollen Automation, Fließbandarbeit, steigendes Arbeitstempo usw., ergeben. Die Ausstellung wird den Entwicklungsstand aller Erzeugnisse für den medizinischen und technischen Arbeitsschutz vorstellen und den Erfahrungsaustausch zwischen den Kongreßteilnehmern und Besuchern vermitteln. Interessenten wenden sich an die Düsseldorfer Messegesellschaft, Nowea, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf.

4. Europäisches Symposium für Chemische Reaktionstechnik. Das Hauptthema dieses vom 9. bis 11. September 1968 in Brüssel stattfindenden Symposiums lautet: «Entwurf und Entwicklung chemischer Reaktoren – Grundlagen und Anwendungen.» Der vorbereitende Ausschuß ist an Vortragsanmeldungen sehr interessiert und bittet um Einsendung von geeigneten Manuskripten in englischer, deutscher oder französischer Sprache. Vorträge über Fälle aus der Praxis, d. h. Beispiele von Reaktoren im produktiven industriellen Einsatz, sind besonders erwünscht. Vortragsvorschläge mit einer vorläufigen Kurzfassung des Inhalts sind bis zum 15. Mai 1967 einzusenden an den Schriftführer Professor R. JOTTRAND, avenue F.-D.-Roosevelt 50, Brüssel 5 (Belgien). Letzter Einsendetermin für die detaillierten Vortragsunterlagen ist der 1. Oktober 1967.

Schriftenreihe «Chemie und Fortschritt». Als weiteres Heft der vom Verband der Chemischen Industrie e. V., Karlstraße 21, Frankfurt am Main, herausgegebenen VCI-Schriftenreihe erschien ein von S. BALKE anlässlich der Hannover-Messer 1966 gehaltener Vortrag über «Internationale Zusammenarbeit in der Chemie-Forschung und Wirtschaft».

Achema-Jahrbuch 1965/1967. Das im Auftrag der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Frankfurt am Main, von S. BEHRENS herausgegebene *Achema-Jahrbuch 1965/1967* ist in drei Bänden erschienen. Die dreisprachige Ausführung – deutsch, englisch, französisch – mit

einem Gesamtumfang von 2500 Druckseiten ermöglicht eine gründliche Vorbereitung auf den Besuch der Achema und wird auch nachher als zuverlässiges Nachschlagewerk gute Dienste leisten. In Band I: *Europäische Forschung im chemischen Apparatewesen* (1120 Seiten), berichten 319 Forschungsinstitute in 19 Ländern über Lehre und Forschung auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens mit Technischer Chemie, Physikalischer Chemie und Werkstoffkunde als Grundlage; auch die Kernwissenschaft und -technik kommen zu Wort. Band II: *Technische Entwicklungen im chemischen Apparatewesen* (744 Seiten). 267 apparatebauende Firmen in 14 Ländern berichten über ihre neuen Entwicklungen. Band III: *Führer durch das chemische Apparatewesen in Europa* (628 Seiten). Dieser Band mit dem weitesten Informationsbereich nennt in seinem Teilnehmerverzeichnis 2000 Gesellschaften, Institute und Firmen, die am *Achema-Jahrbuch 1965/1967* und zum größten Teil auch an der Achema 1967 beteiligt sind. Der wichtigste Teil, «Wer weiß über was Bescheid?», nennt Bezugsmöglichkeiten für mehr als 7000 Apparate, Maschinen, Anlagen, Meß- und Regelgeräte, Werkstoffe und Hilfsstoffe für Wissenschaft und Technik. Er dient außerdem als Fachwörterbuch des chemischen Apparatewesens für die vier Sprachen Deutsch, Englisch, Französisch und Spanisch. Ein «Wortmarkenverzeichnis» beschließt den Band. Während die beiden ersten Bände in sich dreisprachig gehalten sind, erscheint der dritte Band in einer gesonderten deutschen, englischen und französischen Ausgabe. Dreisprachige Sachregister sind allen drei Bänden vorangestellt. Das *Achema-Jahrbuch 1965/1967* wird allen namentlich angemeldeten Teilnehmern der Achema-Tagung 1967 im Rahmen der Teilnehmergebühr zugestellt. Im Buchhandel ist es nicht erhältlich. Sollten nach Schluß der Achema-Tagung noch Exemplare übrig sein, so können diese gegen Entrichtung von DM 30,- zuzüglich Versandkosten von der Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main, bezogen werden.

Forschungsprojekt für die Bestrahlung von Lebensmitteln in der Schweiz. Im Frühjahr 1964 hatte der Bundesrat das Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement ermächtigt, einen «Technischen Ausschuß für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen», Untergruppe Lebensmittel, zu bestellen. Diese Expertengruppe, der Vertreter von Behörden sowie aus Wissenschaft und Wirtschaft angehören und die unter dem Vorsitz von Prof. Dr. U. HOCHSTRASSER, Delegierten für Fragen der Atomenergie, steht, hat inzwischen ein Forschungsprojekt für die Bestrahlung von Lebensmitteln in der Schweiz ausgearbeitet, das folgende Gebiete vorsieht: Bestrahlung zwecks Verbesserung der Haltbarkeit. Bestrahlung zwecks Schädlingsbekämpfung. Bestrahlung zwecks Bekämpfung von Salmonellen und andern Mikroorganismen sowie Parasiten. Bestrahlung von Verpackungsmaterial. Die Arbeiten sollen über einen Zeitraum von drei Jahren auf breiter Basis durchgeführt werden unter Beizug einer ganzen Reihe wissenschaftlicher Institute. Die Versuche werden sowohl mit Beta- als auch mit Gammastrahlen durchgeführt. Die Kosten für das Dreijahresprogramm sind auf rund 2 bis 2,5 Millionen Franken veranschlagt und sollen von den interessierten Wirtschaftskreisen und Behörden gemeinsam aufgebracht werden.

Bau eines Geigy-Werkes in Kaisten. Nach Erteilung der entsprechenden Bewilligungen durch den aargauischen Regierungsrat hat die J. R. Geigy AG Mitte Februar mit dem Bau ihres neuen Werkes in Kaisten (Aargau) begonnen. Die erste Ausbautappe des Werkes soll vor allem der Großproduktion von Industriechemikalien und Pflanzenschutzmitteln dienen. Zunächst werden ein großes Fabrikationslokal mit den dazu gehörigen Hilfsbetrieben, wie Tanklager, Werkstatt- und Magazingebäude, Sozialbauten usw., sowie eine Kläranlage und ein Rheinwasserpumpwerk errichtet werden. Die gesamten Investitionen der ersten Ausbautappe überschreiten 100 Millionen Franken. Die Betriebsaufnahme des Werkes ist für 1970 vorgesehen.

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

**3. Internationales Farbensymposium
des Schweizerischen Chemiker-Verbandes**

**16. bis 19. Mai 1967
in Interlaken**

Für das erweiterte Auditorium vom Freitag, den 19. Mai 1967 (siehe Programm in *Chimia* 21 [1967] 104, Nr. 2 vom 15. Februar 1967), stehen für unsere Mitglieder kostenlos eine Anzahl Teilnehmerkarten zur Verfügung. Interessenten wollen sich an das Sekretariat, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Tel. (051) 32 90 69, wenden.

Neue Mitglieder

Arn Heinrich Dr., 3043 Uetligen
Eugster Hansjörg, dipl. Chemiker HTL, Wangenstrasse 49,
3360 Herzogenbuchsee
Hengartner Kurt, cand. chem., Hulteggstrasse 6, 8400 Winterthur
Stehelin P.H. & Cie. AG, Postfach, 4000 Basel 3
Tschäppeler H.W. AG, Mühlebachstrasse 28, 8008 Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1967, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Import		Export	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1967	Januar 1966	Januar 1967	Januar 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	14 541	12 711	4 238	2 988
Organische chemische Erzeugnisse	29	53 152	42 047	86 666	62 684
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	12 458	9 022	55 404	49 710
Düngemittel	31a	2 557	2 555	305	422
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	11 321	9 042	57 593	48 521
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 619	4 750	11 022	7 574
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 789	3 266	5 325	5 453
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	1 443	1 390	645	503
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	433	383	638	104
Chemische Erzeugnisse für photo- und kinematographische Zwecke .	37c	384	503	34	18
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8 359	9 385	16 693	16 504
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	28 489	21 975	13 293	11 186
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.e	15 595	13 289	3 015	2 879
Total		158 140	130 318	254 871	208 546

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 21,3 %

+ 22,2 %

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10 - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Januar 1967, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Import				Export			
	Beträge in 1000 Franken							
	Januar 1967	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Januar 1966	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Januar 1967	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Januar 1966	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr
Maschinen und Apparate	137048	9,8	121470	10,1	241071	21,7	225012	22,8
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	64850	4,6	55424	4,6	63140	5,7	61767	6,3
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	27627	2,0	20100	1,7	47762	4,3	39991	4,0
Diverse Fahrzeuge	120777	8,6	102834	8,6	7748	0,7	10102	1,0
Diverse Metalle	167100	12,0	140757	11,8	69796	6,3	64778	6,6
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	52512	3,8	27908	2,3	35542	3,2	35114	3,5
Uhren	6774	0,5	4925	0,4	132750	11,9	113376	11,5
Chemische Erzeugnisse	158140	11,3	130318	10,9	254871	22,9	208546	21,1
Textilien *	152519	10,9	121305	10,1	119743	10,8	108582	11,0
Erzeugnisse übriger Industrien	509122	36,5	474061	39,5	139333	12,5	119988	12,2
Total	1396469	100,0	1199102	100,0	1111756	100,0	987256	100,0

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 16,5 %

+ 12,6 %

* Ohne Position 5910.01.

Syrien

Gemäß einem neuen Dekret hat das Wirtschafts- und Außenhandelsministerium verfügt, daß mit sofortiger Wirkung die Einfuhr u. a. für kosmetische Erzeugnisse nicht mehr zugelassen ist.

Chile

Gemäß einer Mitteilung der chilenischen Zentralbank ist die Wartefrist für den Devisentransfer ins Ausland für durchgeführte Einfuhren am 9. Februar 1967 auf 60 Tage verkürzt worden (Anfang 1966 120 Tage, Dezember 1966 70 Tage).

Ägypten

Ägypten plant die Errichtung einer petrochemischen Industrie. Diese soll umfassen: je ein Unternehmen zur Fabrikation von Stickstoffdünger, synthetischem Gummi, Glycerin, reinem Benzin, Schwefel (für Phosphatdünger, Insektizide, Kunstfasern) und Waschmitteln.

Libyen

Künftig dürfen nach Libyen nur noch pharmazeutische Produkte eingeführt werden, die unter dem gleichen Namen wie im Ursprungsland zum Verkauf kommen. Damit sind Produkte,

die im Herstellerland nicht angewendet werden, von der Einfuhr ausgeschlossen.

Israel

In letzter Zeit wurden für eine Reihe von Importgütern die mengenmäßigen Beschränkungen aufgehoben, so u. a. für Schönheitsmittel, Haarspray, Lippenstifte, Nagellack, Parfums, Toilettenwasser und Blei- und Farbstoffe.

Singapur

Wie das Imports and Exports Registration Department mitteilte, ist inskünftig für folgende Waren eine Einfuhrlizenz erforderlich: Chlorwasserstoff, Wasch- und Bleichmittel (verpackt für den Einzelverkauf), Haarcreme, Tinten zum Schreiben und Zeichnen.

Portugal

Portugal hat neue Vorschriften über die Verwendung von Saccharin, Nebenprodukten und anderen Süßstoffen erlassen. Sie dürfen nur noch bei Medikamenten und anderen Produkten verwendet werden. Die Verwendung synthetischer Süßstoffe in Lebensmitteln ist jedoch verboten.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

The Determination of Crystal Structures. Von H. LIPSON und W. COCHRAN. 3., überarbeitete Auflage. The Crystalline State, Vol. 3. VIII + 414 Seiten. Bell, London 1966. Gebunden 90 s. – Die Überschriften der 14 Kapitel dieses ausgezeichneten Werkes über die Bestimmung von Kristallstrukturen lauten: 1. X-ray optics, 2. Determination and use of space groups, 3. * Intensity statistics applied to space group determination (by A. HARGREAVES), 4. Calculation of structure factors, 5. Summation of Fourier series, 6. Trial- and error methods, 7. The use of the Patterson function, 8. Fourier methods, 9. * Direct methods (by M. M. WOOLFSON), 10. Fourier transforms and optical methods, 11. Effects of thermal vibrations, 12. Accuracy and refinement, 13. * Neutron diffraction and electron diffraction und 14. Anomalous scattering and structure determination. Die mit einem * versehenen Kapitel sind gegenüber der 1. Auflage (1953) neu hinzugekommen. Der Patterson-Funktion wird die gebührende

Bedeutung zuerkannt, neben der Schweres-Atom- und der Isomorpher-Ersatz-Methode, welche letztere aber nicht immer möglich sind. – Das Buch kann vorbehaltlos empfohlen werden. *W. Nowacki*

Mixtura Mirabilis. Allerlei Ergötzliches, zuweilen auch Boshafes, stets aber Wahres entnommen den «Nachrichten aus Chemie und Technik». 2., neu zusammengestellte Auflage. 80 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Gebunden DM 10,-. – Diese köstliche Sammlung von Witzen, Sprüchen und Anekdoten aus der Welt der Chemiker wird jedes Mitglied unserer Gilde zumindest zum Schmunzeln bringen. JOCHEN BARTSCH hat die Texte mit leichtem Stift gefällig illustriert. Sehr geeignet als aufheiterndes Mithringspiel für kranke Kollegen. Bankettrednern, denen selber kein Spaß einfallen will, zum Studium bestens empfohlen. Hoffentlich ist bald Stoff für einen zweiten Band beisammen. *Red.*

Glas im Laboratorium. Eine Einführung für den Laborpraktiker. Von E. DEEG und H. RICHTER. Der Pharmazeutische Betrieb, Band 6. 160 Seiten. Editio Cantor, Aulendorf (Württemberg) 1965. Gebunden DM 36,-. – Das Glas ist wohl der wichtigste Werkstoff für die meisten Laboratorien. Es ist deshalb immer begrüßenswert, wenn ein Werk auf dem Büchermarkt erscheint, welches als Wegweiser und Helfer zur Lösung der vielfältigen Aufgaben, wie sie täglich in jedem Laboratorium anfallen, dient. Ein solches gut brauchbares Hilfsmittel vom Standpunkt des Benützers stellt das vorliegende Werk dar. Es gliedert sich in die Abschnitte: Der Werkstoff Glas, Glasapparate und Glasgeräte, Glasbearbeitung, Glasblasen, Aufbau von Glasapparaturen, Glas-Metall-Verschmelzungen und Winke für die Laborpraxis. Beim Durchgehen des Inhaltes trifft man auf viele Angaben und Hinweise, wie etwa die Temperaturabhängigkeit der linearen Wärmeausdehnung und des elektrischen Widerstandes, der Lichtdurchlässigkeit von Gläsern usw. Es handelt sich dabei ausschließlich um Daten von Gläsern, welche in Deutschland hergestellt werden. Einige Angaben über ausländische Gläser wären zum Vergleich sehr nützlich, schon im Interesse einer objektiven Berichterstattung. Dankbar ist man für die Hinweise über die Behandlung von Meßgefäßen, Thermometern, Schliffen, KPG-Geräten usw. Man erfährt, wie man auf verschiedene Weise in Thermometern abgerissene Quecksilberfäden vereinigt, wie man Glas schneidet, ätzt, kittet, metallisiert, silikonisiert usw. Das Buch ist mit vielen Tabellen und Abbildungen versehen und der Stoff übersichtlich dargestellt. *Glas im Laboratorium* ist für alle Arten chemischer Laboratorien, Gewerbeschulen (für Laboranten, Glasbläser usw.), Gymnasien, pharmazeutische und besonders physikalische Laboratorien nützlich. Materialverwalter an Industrien und Hochschulen werden es ebenfalls schätzen. Das gut ausgestattete Buch erleichtert auch den Verkehr mit der Glasbläserei als sicherer Führer durch die zahlreichen Fachausdrücke.

H. Schaltegger

Katalytische Hydrierungen im organisch-chemischen Laboratorium. Von F. ZYMALKOWSKI. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, neue Folge 61. VIII + 360 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1965. Gebunden DM 86,-. – Die vorliegende Monographie stellt eine sehr willkommene Bereicherung der Verfahrensliteratur für das chemische Laboratorium dar. Ein kurzes Handbuch dieser Art über die katalytischen Methoden fehlt seit langer Zeit in der deutschsprachigen chemischen Literatur. Der allgemeine Teil behandelt die Hydrierverfahren und Katalysatorgifte. Der rund 270 Seiten umfassende spezielle Teil geht auf die Verbindungsklassen bzw. -typen ein. So wird auch die Hydrogenolyse von Schutzgruppen, die Hydrierung aromatischer und quasi-aromatischer Ringe mit und ohne Heteroatomen behandelt sowie auch Hydrierungen unter Ringschluß zu Heterozyklen. Ein 25 Seiten betragendes Kapitel über stereospezifische Hydrierung bildet eine wertvolle Ergänzung. Jedes Kapitel enthält zahlreiche Verfahrensbeispiele in Form von Arbeitsvorschriften nach dem Muster des «Houben-Weyl». Es handelt sich nicht um eine bloße Aneinanderreihung des Stoffes, sondern um eine auswählende und kritische Diskussion der einzelnen Methoden. Dies macht das Buch nicht nur für die tägliche Routinearbeit im Laboratorium wertvoll, sondern es ist auch auf allen Stufen der Ausbildung in synthetischer Chemie mit großem Gewinn einsetzbar. Erwähnt sollen auch noch die über 1000 Literaturzitate werden und das ausführliche Sachregister. Das Werk kann ohne Bedenken warm empfohlen werden.

H. Schaltegger

Weitere eingegangene Bücher

Resprechung vorbehalten

- Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik.** Konstruktion, Berechnung und Herstellung. Von H. BUCHTER. XXIV + 672 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-.
- Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden.** Von L. REIMER. 2., erweiterte Auflage. XII + 598 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-.
- Gewerbliche und Industrielle Abwässer.** Entstehung, Schädlichkeit, Reinigung und Beseitigung. Von F. SIERP. 3., neubearbeitete Auflage. XII + 724 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 88,-.
- Sterilisation – Desinfektion – Konservierung – Chemotherapie.** Von K. H. WALLHÄUSSER und H. SCHMIDT. XXIV + 562 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1967. Gebunden DM 48,-.
- Organoboron Chemistry, Vol. 2.** Von H. STEINBERG und R. J. BROTHERTON. XX + 568 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 200 s.
- Advances in Chemical Physics, Vol. XI.** Herausgegeben von I. PRIGOGINE. XII + 406 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1967. Gebunden 115 s.
- Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles.** Von D. S. BRESLOW und H. SKOLNIK. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. Part I und II: XL + 1403 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1967. Gebunden 600 s.
- Handbuch der mikrochemischen Methoden.** Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL. Band IV: *Elektronenstrahl-Mikroanalyse.* Von H. MALISSA. VIII + 154 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1966. Gebunden DM 49,-, Subskriptionspreis DM 39,60.
- Statistical Mechanical Theories of Transport Processes.** Von R. M. MAZO. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics: Transport Phenomena, Vol. 1. XIII + 166 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 60 s.
- Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids.** Theory and Experiment. Von B. D. COLEMAN, H. MARKOVITZ und W. NOLL. Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 5. XII + 130 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 22,-.
- Zweites Kolloquium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Wien, 20./22. Oktober 1965.** Microchimica Acta, Supplementum I. IV + 248 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1966. Broschiert. Vorzugspreis für Abonnenten der *Microchimica Acta* DM 40,-.
- Introduction to Statistical Mechanics.** By W. GURNEY. VIII + 268 pages. Dover Publications, New York 1966. Paperback \$ 2.00.
- The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium.** By J. E. RICCI. XVI + 505 pages. Dover Publications, New York 1966. Paperback \$ 3.25.
- Microscopy for Chemists.** By H. F. SCHAEFFER. VIII + 264 pages. Dover Publications, New York 1966. Paperback \$ 2.00.
- Microwave Spectroscopy.** By W. GORDY, W. V. SMITH and R. F. TRAMBARULO. XII + 446 pages. Dover Publications, New York 1966. Paperback \$ 3.00.
- The Photochemistry of Gases.** By W. A. NOYES jr. and P. A. LEIGHTON. 475 pages. Dover Publications, New York 1966. Paperback \$ 3.00.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® **Ultravon AN** ist ein hochwirksames Spezialprodukt für das Waschen von Wolle in allen Verarbeitungsstadien und eignet sich auch zur Reinigung von Geweben und Gewirken aus synthetischen Faserstoffen sowie zum Auswaschen von Drucken mit Dispersionsfarbstoffen auf solchen Materialien. Ultravon AN kann allein oder zur Steigerung der Waschwirkung in Kombination mit anderen Wollwaschmitteln eingesetzt werden. Das vorzügliche Emulgier- und Reinigungsvermögen erlaubt die Steuerung des Restfett- oder Restölgehaltes auf ein gleichmäßiges, tiefes Niveau.

Besonders in der Wollwäsche auf kontinuierlich arbeitenden Apparaten können die Vorteile des neuen, biologisch abbaubaren Produkts voll ausgenutzt werden (Zirkular 2240 CIBA).

® Registrierte Marke.

® Foronrot E-2 GL Granulat

Als Ergänzung ihrer Foron-E-Reihe brachte die SANDOZ AG, Basel, einen neuen Dispersionsfarbstoff, Foronrot E-2 GL Granulat, für Färbung und Druck auf Polyesterfasern heraus. Wie die anderen Vertreter dieser Reihe ist auch das neue Produkt ein typischer Egalisierungsfarbstoff, der Affinitätsunterschiede sehr gut deckt, im Carrier-Färbverfahren auf vorfixiertem Polyestermaterial sowie im Druck kräftig aufbaut und licht- und naßechte Färbungen und Drucke liefert. Als besondere Vorteile von Foronrot E-2 GL Granulat sind zu erwähnen: reine Nuance, neutrale Abendfarbe, einwandfreie Kombinierbarkeit, sehr gute Dispersionsstabilität. Das neue Rot ist nicht reduktionsempfindlich, läßt sich bei sehr guter Lichtechtheit auch für hellere Töne auf Polyacrylnitrilfasern färben und im Druck auch auf Acetat und Triacetat einsetzen. – Musterkartennachträge 4371, 4372 und 4379.

Geschmacksverstärkende Verbindungen in Nahrungsmitteln*

Von J. SOLMS

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

“Flavour potentiators” or “flavour enhancers”, are substances which have very little taste or odour of their own, but which greatly accentuate the natural flavour of food, probably by stimulating taste receptors. They occur naturally in many foods, but may also be used as additives. Typical enhancers of salty flavours are sodium glutamate, ibotenic acid, tricholomic acid, cysteine-S-sulphonate, 4-amino-5-carbox-amido-imidazole-ribose, inosine-5'-phosphate, guanosine-5'-phosphate, xanthosine-5'-phosphate, and related purine-5'-nucleotides. Sweet flavours are effectively enhanced by maltol and ethyl-maltol. The occurrence of these substances and the problems associated with their use are discussed. Two “flavour modifiers” are also mentioned, namely, the extract of *Synsepalum dulcificum*, which imparts a sweet flavour to food subsequently taken, and gymnemic acid, which blocks the perception of sweetness.

Einleitung

Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Geruchs- und Geschmacksstoffe von Lebensmitteln haben gezeigt, daß zur vollständigen Rekonstitution vieler Lebensmittelaromen nicht nur flüchtige Geruchskomponenten und einfache Geschmacksträger gehören, sondern daß auch noch bisher unbekannte Geschmackseffekte vorkommen, die wohl vor allem mit der Zunge erfaßt werden. Diese Effekte werden durch sogenannte Geschmacksverstärker bedingt.

Geschmacksverstärker (*flavour potentiators*) sind Verbindungen, die keinen oder nur einen sehr geringen Eigengeschmack besitzen, die aber als Nahrungsmittelzusätze oder dort, wo sie natürlich vorkommen, das Gesamtroma des Nahrungsmittels stark erhöhen oder überhaupt erst prägen. Es handelt sich meistens um nichtflüchtige oder schwerflüchtige Verbindungen¹.

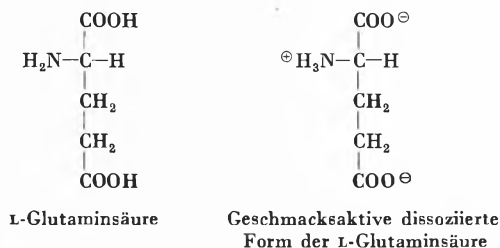
Zudem wurde erkannt, daß viele normale Geschmacksträger, wie z. B. Rohrzucker, Kochsalz, Maleinsäure, Bernsteinsäure, geschmacksverstärkende Wirkung besitzen können, wenn sie in richtiger Konzentration und Mischung angewendet werden. Sie erzeugen dann spezifische Effekte²; doch soll auf diese hier nicht näher eingegangen werden.

Im folgenden sollen die wichtigsten heute bekannten Geschmacksverstärker und ihre Wirkungen besprochen werden.

Natriumglutamat

Die bekannteste Verbindung unter den Geschmacksverstärkern ist das Mononatriumsalz der L-Glutaminsäure³. K. IKEDA erforschte 1908 den geschmacksverbessernden Effekt der Meeresalge *Laminaria japonica* und stieß dabei auf die Wirkung des Glutamates. Seine Arbeiten ergaben die Grundlage für die sofort einsetzende Verwendung dieser Verbindung auf dem Nahrungsmittelgebiet.

Die L-Glutaminsäure ist eine Aminodicarbonsäure und kommt in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH in vier verschiedenen dissoziierten Formen vor. Einzig die im folgenden dargestellte vollständig dissoziierte Form, die auch im Bereich der stärksten Geschmackswirkung von pH 5,0 bis 6,5 bevorzugt vorliegt, ist geschmacksaktiv⁴. Sie entspricht weitgehend dem Mononatriumsalz der Glutaminsäure in wässriger Lösung.



Mehrere Übersichtsarbeiten behandeln die Geschmackswirkung des Glutamates⁵. Reines L-Glutamat hat keinen Geruch, und in verdünnter wässriger Lösung besitzt es einen schwachen süß-salzigen Geschmack. Die Geschmacksschwelle liegt bei 0,012 bis 0,025%. Zahlreiche

* Einführungsvorlesung vom 21. November 1966 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

¹ A. D. LITTLE, Inc., *Symposium on Flavor Potentiation*, Cambridge (Mass.) 1964; ANONYM, *Food Eng.* 38 [1] (1966) 102.

² L. B. SJOESTROEM und S. E. CAIRNCROSS, *Adv. Chem. Series* 12 (1955) 108; H. STONE, *J. Food Sci.* 30 (1965) 1068; D. A. KENDALL und A. J. NEILSON, *J. Food Sci.* 31 (1966) 268.

³ H. NEUKOM, *Chimia* 10 (1956) 203; H. OEDA, *Monosodium Glutamate*, in KIRK-OTTMER, *Encyclopedia of Chemical Technology* 2 (1963) 198.

⁴ I. S. FAGERSON, *J. Agric. Food Chem.* 2 (1954) 474; K. HEINTZE und F. BRAUN, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* 54 (1958) 25.

⁵ Quartermaster Food and Container Institute, *Flavor and Acceptability of Monosodium Glutamate*, Chicago 1948; R. W. WALTERS und R. A. ISKER, *Monosodium Glutamate*, Food and Container Institute Chicago 1955; M. A. AMERINE, R. M. PANGBORN und F. B. ROESSLER, *Principles of Sensory Evaluation of Food*, New York 1965.

Untersuchungen beschäftigen sich mit der Geschmackswirkung in Gegenwart von einzelnen Geschmacksstoffen, wie Zucker, Kochsalz usw., ohne jedoch zu einer eindeutigen Charakterisierung zu gelangen⁶. Zugewetzt zu Speisen hat das Glutamat die eindeutige Fähigkeit, deren Eigengeschmack zu verstärken. Die Wirkung tritt vor allem in salzhaltigen Speisen, wie Fleisch, Eierspeisen, Gemüse und Fischprodukten auf. In Früchten und Süßspeisen hat Glutamat keine Wirkung oder sogar einen geschmacksverschlechternden Effekt⁷.

Man nimmt an, daß die Geschmackswirkung des Glutamates auf einer Stimulierung der Geschmacksrezeptoren beruht, ein Effekt, der an Tieren auch elektrophysiologisch direkt gemessen wurde⁸.

Doch zeigt nur L-Glutamat eine Geschmackswirkung. D-Glutamat wirkt nicht verstärkend. Analog finden sich übrigens bei anderen Aminosäuren mit normaler Geschmacksqualität starke Unterschiede zwischen den optischen Antipoden⁹.

Die oft widersprechenden Resultate beim Zusatz von Glutamat zu Lebensmitteln müssen wohl darauf zurückgeführt werden, daß der bereits natürlich vorhandene Gehalt an Glutamat nicht immer berücksichtigt wurde. Freie L-Glutaminsäure ist aber ein wichtiger Bestandteil von Nahrungsmitteln. Sie kommt in vielen Gemüse vor; so enthalten Erbsen bis zu 0,19%¹⁰, Tomatensaft bis zu 0,24%¹¹, Kohl bis zu 0,34%¹². Fleischextrakt und Käse können über 0,5% enthalten¹³. Da die Glutaminsäure am Stoffwechsel sehr aktiv beteiligt ist, variiert der natürliche Gehalt der Gewebe stark. Ihre Bedeutung für Biochemie und Physiologie findet sich übrigens in mehreren Arbeiten zusammengefaßt¹⁴.

Neue Forschungen haben zudem gezeigt, daß Glutamat zusammen mit 5'-Purin-Ribonukleotiden eine gesteigerte Geschmackswirkung entfaltet, die etwa um das 10fache erhöht ist¹⁵. Viele Naturprodukte enthalten aber solche Synergisten, eine Tatsache, die bei den früheren Untersuchungen nicht bekannt war. In Tabelle 1 ist dieser Effekt dargestellt.

Tabelle 1. Vergleich der Geschmackintensität von 1,2prozentigen Kochsalzlösungen mit verschiedenen Zusätzen an Glutamat und Purin-5'-ribonukleotiden

Zusammensetzung der Zusätze Glutamat : Nukleotide	Konzentration der Zusätze in % für gleiche Geschmacksintensitäten
1 : 0	0,3
1 : 1	0,04
10 : 1	0,06
50 : 1	0,12
100 : 1	0,15

Diese Daten zeigen, daß eine Neubeurteilung der Glutamatwirkung in allen nukleotidhaltigen Lebensmitteln nötig ist.

Die Glutaminsäure ist recht stabil und wird durch die üblichen Verarbeitungsprozesse der Lebensmittel nicht verändert¹⁶. Dagegen lagert sich das in Lebensmitteln häufig vorkommende Halbamid der Glutaminsäure, das Glutamin, welches übrigens nicht geschmacksaktiv ist, außerordentlich leicht schon bei einem gewöhnlichen Kochprozeß zur Pyrrolidoncarbonsäure um. Diese besitzt aber eine unangenehme Geschmacksnote, die in verarbeiteten Lebensmitteln, z.B. in Konserven, auftreten kann^{16,17}. Dieser unangenehme Geschmackseffekt wird nie durch die freie Glutaminsäure hervorgerufen, die zwar auch zur Pyrrolidoncarbonsäure zyklisieren kann, aber nur unter wesentlich energischeren Bedingungen¹⁸.

Wichtigste Verwendung findet die Glutaminsäure in Form des Mononatrium-Glutamates mit 1 Mol Kristallwasser als Zusatz zu Trockensuppen und flüssigen Suppenkonserven. In steigendem Maße werden auch Konserven und tiefgefrorene Produkte mit Glutamat versetzt. Dabei werden Mengen von 0,1 bis 0,4% zugesetzt^{5,19}. Neuerdings wird Glutamat auch als Zusatz zum Brotteig empfohlen. Hier hat es aber keinen eigentlichen Einfluß auf den Geschmack, sondern verstärkt die Fermentation und erhöht somit das Brotvolumen²⁰.

Über die Isolierung von L-Glutaminsäure aus Naturprodukten und deren Analyse liegt eine umfangreiche Literatur vor²¹.

⁶ J. N. MOSEL und G. KANTROWITZ, *Amer. J. Psychol.* 65 (1952) 573; E. E. LOCKHART und J. M. GAINER, *Food Res.* 15 (1950) 459; F. J. PILGRIM, H. G. SCHULTZ und D. R. PERYAM, *Food Res.* 20 (1955) 310; D. KNOWLES und P. E. JOHNSON, *Food Res.* 6 (1941) 207.

⁷ S. E. CAIRNCROSS und L. B. SJOESTROEM, *Food Ind.* 20 (1948) 982.

⁸ M. SATO und N. AKAIKE, *Jap. J. Physiol.* 15 (1965) 53; M. SATO und S. YAMASHITA, *Jap. J. Physiol.* 15 (1965) 570, Ref. Chem. Abstr. 64 (1966) 4029a.

⁹ J. SOLMS, L. VUATAZ und R. H. EGLI, *Experientia* 21 (1965) 692.

¹⁰ L. R. HAC, M. L. LONG und M. J. BLISH, *Food Technol.* 3 (1949) 351.

¹¹ G. SARAVACOS, B. S. LUH und S. J. LEONHARD, *Food Res.* 23 (1958) 329.

¹² R. M. ZACHARIUS, E. G. KELLEY und J. J. MCGUIRE, *Food Res.* 25 (1960) 414.

¹³ T. WOOD, *J. Sci. Food Agric.* 7 (1956) 196; P. C. HINTZ, W. L. SEATTER und W. I. HARPER, *J. Dairy Sci.* 39 (1956) 235; F. V. KOSIKOWSKY und A. C. DAHLBERG, *J. Dairy Sci.* 37 (1954) 167.

¹⁴ E. KERGL, K. KOEBKE und H. HAURY, *Glutaminsäure*, Stuttgart 1954; V. KLINGMÜLLER, *Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure*, Aulendorf (Württemberg) 1955.

¹⁵ A. KUNINAKA, M. KIBI und K. SAKAGUCHI, *Food Technol.* 18 (1964) 287.

¹⁶ A. A. MAHDI, A. C. RICE und K. G. WECKEL, *J. Agric. Food Chem.* 7 (1959) 712; H. L. HANSON, M. BRUSHWAY und H. LINEWEAVER, *Food Technol.* 14 (1960) 328.

¹⁷ A. A. MAHDI, A. C. RICE und K. G. WECKEL, *J. Agric. Food Chem.* 9 (1961) 143; R. S. SHALLENBERGER und J. C. MOYER, *J. Agric. Food Chem.* 6 (1958) 604; R. S. SHALLENBERGER, H. R. PALLESON und J. C. MOYER, *Food Technol.* 13 (1959) 92.

¹⁸ H. WILSON und R. K. CANNAN, *J. Biol. Chem.* 119 (1937) 309.

¹⁹ F. O. VAN DUYN, V. R. CHARLES, M. C. TITUS und E. H. WHEELER, *Food Technol.* 11 (1957) 250; K. B. NORTON, D. K. TRESSLER und L. D. FARKAS, *Food Technol.* 6 (1952) 405; N. F. GIRARDOT und D. R. PERYAM, *Food Eng.* 26 (1954) 71; J. D. KEMP, *Food Technol.* 9 (1955) 340; L. A. SATHER, L. A. PETTITT und R. W. HIRZEL, *Food Technol.* 7 (1958) 372; H. L. HANSON, M. BRUSHWAY und H. LINEWEAVER, *Food Technol.* 14 (1960) 320.

²⁰ G. L. RUBENTHALER, Y. POMERANZ und K. F. FINNEY, *Food Technol.* 19 (1965) 1703.

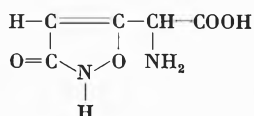
²¹ S. P. COLOWICK und N. O. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, New York 1955/1966; J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ, *Chemistry of the Amino Acids*, New York 1961.

Die industriellen Herstellungsmethoden für Glutamat haben in den vergangenen Jahren manche Wandlung erfahren. Zu Anfang wurde Glutamat vor allem durch saure Hydrolyse und anschließende Isolierung aus Weizenkleber und anderen glutaminsäurereichen Proteinen gewonnen. Eine andere natürliche Quelle war die Zuckerrübenschlempe, die reich an Pyrrolidoncarbonsäure ist. Die wichtigste Herstellungsart ist gegenwärtig die fermentative Gewinnung mit Mikroorganismen der Gattungen *Micrococcus*, *Brevibacterium*, *Microbacterium* und *Corynebacterium*. Neuerdings wird auch eine rein chemische Synthese angewendet, ausgehend von Acrylonitril. Dabei wird zuerst die racemische Säure erhalten, die durch selektive Kristallisation in die optischen Antipoden aufgespalten wird. Diese Verfahren sind in einigen Übersichtsreferaten zusammengestellt^{3, 22}. Details finden sich in der umfangreichen Patentliteratur.

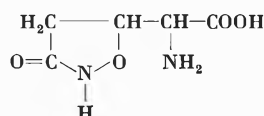
Die Weltproduktion an Glutamat hat in den letzten Jahren einen großen Aufschwung erlebt. 1956 betrug die Jahresproduktion 20000 Tonnen. 1965 wurden 110000 Tonnen hergestellt, davon über die Hälfte in Japan²³.

Ibotensäure, Tricholomasäure und andere Aminosäuren

Kürzlich sind zwei neue Verbindungen mit Aminosäurestruktur beschrieben worden, denen T. TAKEMOTO eine dem Glutamat ähnliche Geschmackswirkung zuschreibt. Doch sei die Wirksamkeit dieser Verbindungen fünfmal stärker als diejenige des Glutamates. Es handelt sich um Ibotensäure und Tricholomasäure²⁴.



Ibotensäure



Tricholomasäure

Beide Verbindungen sollen auch die typische synergistische Wirkung mit den Purin-5'-Ribonukleotiden zeigen, wie sie vom Glutamat her bekannt ist.

Ibotensäure ist ein Inhaltsstoff des Pilzes *Amanita strobiliformis*; dieser gleicht unserem Fliegenpilz und ist nicht genießbar. Die Verbindung ist toxisch und zeigt eine starke sedative Wirkung.

Tricholomasäure ist ein Inhaltsstoff des Pilzes *Tricholoma muscarium*. Dieser ist ein genießbarer Pilz von sehr angenehmem Geschmack, der in Japan gedeiht. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint Tricholoma-

säure pharmakodynamisch inaktiv und auch nicht toxisch zu sein²⁵.

Interessanterweise besitzen beide Säuren eine sehr starke fliegenötende Wirkung.

Kürzlich sind beide Verbindungen auch durch chemische Synthese hergestellt worden²⁶.

Die Geschmacksschwellen für beide Säuren im Vergleich zu Glutamat sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen die starke Geschmackswirkung.

Tabelle 2. Geschmacksschwellenwerte von Tricholoma- und Ibotensäure im Vergleich zu Glutamat

Verbindung	Konzentration der Lösung in %
Tricholomasäure	0,001 bis 0,003
Ibotensäure	0,001 bis 0,003
Glutamat	etwa 0,02

In Verbindung mit Purin-5'-Ribonukleotiden sollen beide Säuren eine 10- bis 30mal stärkere Geschmackswirkung entfalten als Glutamat²⁷.

Die Anwendung in Nahrungsmitteln wird gegenwärtig geprüft²⁷. Ibotensäure dürfte als Zusatz zu Lebensmitteln nicht in Frage kommen. Für Tricholomasäure müssen weitere Resultate abgewartet werden, bevor ein abschließendes Urteil möglich ist.

Schließlich wurde kürzlich in der Patentliteratur die geschmacksverstärkende Wirkung eines Cysteinderivates, der Cystein-S-Sulfonsäure, beschrieben²⁸. Diese Verbindung zeigt in Art, Anzahl und Anordnung der dissoziationsfähigen Gruppen manche Ähnlichkeit mit der Glutaminsäure. Doch fehlen noch Unterlagen über die genaue Wirkung und die Anwendung dieses Cystein-Derivates.

Purin-5'-Ribonukleotide und verwandte Verbindungen

Im Jahre 1847 beschrieb J. LIEBIG die Isolierung der Inosinsäure aus Fleisch, ohne deren Konstitution genau erkannt zu haben, und erwähnte den angenehmen fleischbrühartigen Geschmack der Verbindung²⁹. 1913 identifizierte J. KODAMA den geschmacksaktiven Stoff von getrocknetem Fisch als das Histidinsalz der Inosinsäure³⁰. Beide Arbeiten gerieten in Vergessenheit, bis A. KUNINAKA in den fünfziger Jahren anlässlich seiner Studien über den enzymatischen Abbau von Ribo-

²² S. KINOSHITA, K. TANAKA, S. UDAKA und S. AKITA, *Proceedings of the International Symposium of Enzyme Chemistry, Tokyo 1957*, S. 464; K. AIDA, *Jap. Med. Gaz.* 3 [5] (1966) 3.

²³ J. ALTPETER, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 18 (1966) 330.

²⁴ T. TAKEMOTO und Mitarbeiter, *Yakugaku Zasshi* 84 (1964) 1183, 1186, 1230, 1232, 1233; R. GOOD, G. F. R. MÜLLER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 927; C. H. EUGSTER, G. F. R. MÜLLER und R. GOOD, *Tetrahedron Letters* (1965) 1813; K. BOWDEN, A. C. DRYSDALE und G. A. MOGEY, *Nature* 206 (1965) 1359; T. TAKEMOTO, *Jap. Med. Gaz.* 5 [3] (1966) 5; C. H. EUGSTER, *Vjschr. Naturf. Ges. Zürich, Neujaersbl. Nr. 169* (1967).

²⁵ Persönliche Mitteilung von Professor Dr. T. TAKEMOTO, Kitayom-bancho (Japan).

²⁶ A. R. GAGNEUX, F. HÄFLIGER, R. MEIER und C. H. EUGSTER, *Tetrahedron Letters* (1965) 2081; H. IWASAKI, T. KAMIYA, O. OKA und J. UEYANAGI, *Chem. Pharm. Bull.* 13 (1965) 753; K. SIRAKAWA, O. AKI, S. TSUSHIMA und K. KONISHI, *Chem. Pharm. Bull.* 14 (1966) 89; Y. KISHIDA, T. HIRAKAWA, J. IDE, A. TERADA und N. NAKAMURA, *Chem. Pharm. Bull.* 14 (1966) 92.

²⁷ M. TERASAKI, E. FUJITA, S. WADA, T. TAKEMOTO, T. NAKAJIMA und T. YOKOBE, *J. Jap. Soc. Food Nutrition* 18 (1965) 172, 222.

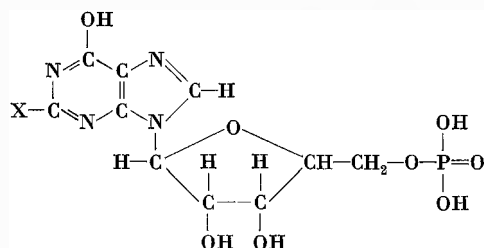
²⁸ E. SAKAKIBARA und F. HAGIHARA, *U. S. Pat.* 3214276 (1965).

²⁹ J. LIEBIG, *Ann. Chem. Pharm.* 61 (1847) 317.

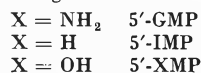
³⁰ J. KODAMA, *J. Tokyo Chem. Soc.* 34 (1913) 751, zitiert nach ³¹.

nukleinsäuren die geschmacksverbessernde Wirkung von Inosinsäure oder 5'-Inosin-monophosphat (5'-IMP) erneut entdeckte^{15,31}. Er hat gleichzeitig auch die geschmacksaktive Wirkung von 5'-Xanthosinmonophosphat (5'-XMP) und von 5'-Guanosinmonophosphat (5'-GMP) beschrieben. 5'-GMP wurde als wichtiger Bestandteil von *Cortinellus shiitake* erkannt, einem Eßpilz, der in Japan auf Eichen- und Kastanienblöcke gezogen wird und getrocknet als Würzepulver in den Handel kommt³².

Für die geschmacksverstärkende Wirkung ist eine ganz bestimmte Molekülstruktur nötig, wie sie nur die 6-Hydroxypurin-5'-mononukleotide besitzen. Bereits 5'-Adenosin-monophosphat (5'-AMP), ein 6-Aminopurin-5'-mononukleotid, hat einen stark verminderten Effekt. 2'- und 3'-Phosphorsäureester haben gar keine Geschmackswirkung. Die freien Hydroxylgruppen an C 2' und C 3' des Zuckers scheinen hingegen nicht von Bedeutung zu sein. Die entsprechenden Desoxyribonukleotide zeigen denn auch eine ähnliche Geschmackswirkung wie die Ribonukleotide. Doch haben sie bis heute keine praktische Bedeutung erlangt.



Formel für geschmacksaktive Nukleotide



Über die geschmacksaktive Wirkung von substituierten Nukleotiden wurde kürzlich eine detaillierte Arbeit veröffentlicht³³.

Die geschmacksverstärkenden Nukleotide verleihen Speisen das volle und andauernde warme Mundgefühl, das charakteristisch ist für Fleischgerichte. Sie besitzen diese Wirkung in Suppen und Bouillons, in Fleisch- und Fischspeisen, aber auch in vielen Gemüsen. Dagegen haben sie keinen Effekt in Zerealien, Eierspeisen, Schokolade, Kaffee, Tee, in Früchten usw.³⁴

Die Nukleotide werden vor allem zusammen mit Glutamat verwendet, welches eine außerordentlich starke synergistische Wirkung entfaltet. Wie in Tabelle 3 anhand der Geschmacksschwellenwerte dargestellt ist, vermag Glutamat die Wirkung der Nukleotide um mehr als das 100fache zu steigern³⁵. Ferner ist aus der Tabelle

ersichtlich, daß das 5'-GMP wesentlich stärker ist als 5'-IMP.

Tabelle 3. Geschmacksschwelle von Nukleotiden in Lösungen mit und ohne Zusatz von Glutamat

	Konzentrationen an der Geschmacksschwelle in %	
	5'-IMP-Na ₂	5'-GMP-Na ₂
Wässrige Lösung	0,012	0,0035
0,1% Glutamat-Lösung	0,00010	0,000030

In elektrophysiologischen Studien an Ratten konnte gezeigt werden, daß diese Nukleotide ausgeprägte Reize an den Geschmacksnerven ergeben. Diese Reize sind bei gleichzeitiger Verwendung von Glutamat besonders erhöht. Und zwar ist diese Verstärkung nicht einfach additiv, sondern kumulativ. Dabei zeigt L-Glutamat eine stärkere Wirkung als D-Glutamat⁸. Diese Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die Nukleotide die Geschmacksrezeptoren anregen und in Gegenwart von Glutamat eine besonders starke Wirkung entfalten.

Freie Nukleotide finden sich weit verbreitet in tierischen und pflanzlichen Geweben und in Nahrungsmitteln. Über die Eigenschaften der 5'-Nukleotide und ihre Bedeutung in Biochemie und Physiologie soll auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden³⁶.

In Fleisch und Fisch, ganz besonders aber in Fleischextrakt, ist 5'-IMP eine wichtige Komponente^{32,37}. Pflanzliche Gewebe sind arm an eigentlichen geschmacksverstärkenden Nukleotiden³⁸. Doch sind hier die Geschmackswirkungen noch wenig erforscht. Der Shiitake-Pilz ist reich an 5'-GMP³². In Milch von Tier und Mensch finden sich erstaunliche Unterschiede im Nukleotidgehalt, deren Wirkung noch nicht voll abgeklärt worden ist³⁹. Es wird die Ansicht vertreten, daß der Nukleotidgehalt der Milch für den Säugling nicht nur geschmacklich, sondern auch ernährungsphysiologisch von Bedeutung ist⁴⁰. Einige Zahlenangaben sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es ist besonders interessant, das Reaktionsverhalten der geschmacksaktiven Nukleotide zu verfolgen. Sie werden in den Ausgangsstoffen – z. B. während Reifung oder Lagerung – und bei der Zubereitung des Nahrungs-

³¹ A. KUNINAKA, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 34 (1960) 489.

³² H. SHIMAZONO, *Food Technol.* 18 (1964) 294.

³³ M. HONJO, K. IMAI, Y. FURUKAWA, H. MORIYAMA, K. YAMATSU und A. IMADA, *Annu. Rep. Takeda Res. Lab.* 22 (1963) 47.

³⁴ C. H. KURTZMAN und L. B. SJOESTROEM, *Food Technol.* 18 (1964) 1467; J. F. CAUL und S. A. RAYMOND, *Food Technol.* 18 (1964) 353.

³⁵ A. KUNINAKA, in A. D. Little Inc., *Symposium on Flavor Potentiation*, Cambridge, (Mass.) 1964.

³⁶ P. STEINER, *Physiologische Wirkung und therapeutischer Wert des Fleischextraktes*, Basel 1943; K. BOETTGE, K. H. JAEGER und H. MITTENZWEI, *Arzneimittel-Forsch.* 7 (1957) 24; E. KLENK und K. FELIX, *Zur Bedeutung der freien Nukleotide*, Berlin 1961; E. HARBERS, G. F. DOMAGK und W. MÜLLER, *Die Nucleinsäuren*, Stuttgart 1964; P. MANDEL, *Progress Nucleic Acid Res. & Mol. Biol.* 3 (1964) 299.

³⁷ N. NAKAJIMA, K. ICHIKAWA, M. KAMADA und E. FUJITA, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 35 (1961) 797, 803; *Agric. Biol. Chem. Japan* 25 (1961) A 66; F. KIEFFER und R. H. EGLI, *Z. anal. Chem.* 221 (1966) 416.

³⁸ W. HASHIDA, T. MOURI, I. SHIGA, S. NISHIKAWA und S. TERAMOTO, *J. Ferment. Technol. Japan* 41 (1963) 420.

³⁹ F. KIEFFER, J. SOLMS und R. H. EGLI, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* 125 (1964) 346.

⁴⁰ A. KOBATA, S. ZIRO und M. KIDA, *J. Biochem.* 51 (1962) 277.

Tabelle 4. Nukleotidgehalt einiger Nahrungsmittel in mg per 100 g

	Inosin-phosphat und deren Derivate	Adenosin-phosphat	Guanosin-phosphat	Cytidin-phosphat	Uridin-phosphat
Rindfleisch	107	24	2	1	2
Fleischextrakt	900	400	—	—	—
Sardinen	193	22	—	—	—
Spargel	—	4	—	2	2
Bohnen	—	2	—	1	2,5
Tomaten	—	10	—	0,5	2
Shiitake	—	30	45	14	25
Humanmilch	—	1	0,5	2	0,5
Ziegenmilch	—	6	14	—	49
Kuhmilch	—	—	—	0,5	—

mittels aus inaktiven Vorstufen («Precursors») enzymatisch gebildet und sofort weiter umgesetzt, falls das Reaktionsgeschehen nicht im geeigneten Moment unterbrochen wird. Schematisch ist dies in Abb. 1 dargestellt.

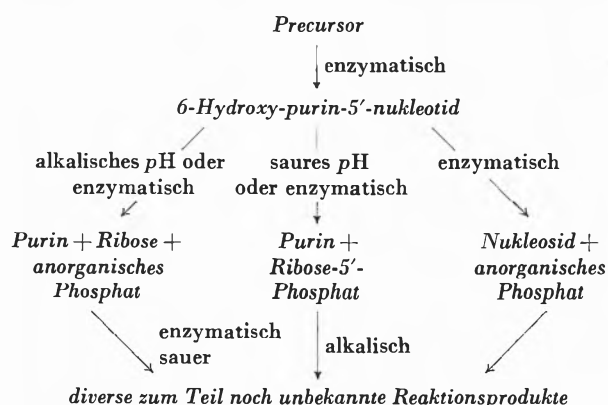


Abb. 1. Reaktionsverhalten der Purinnukleotide (schematisch)

Eingehende Kenntnisse sind erst für Fisch und Fleisch bekannt. Precursor ist hier das Adenosin-triphosphat. Geschmacksaktive Substanz ist das 5'-IMP. Zersetzungsprodukte sind Inosin, Hypoxanthin, Ribose-5'-phosphat, Ribose und anorganisches Phosphat. 5'-IMP ist im lebenden Tier im Muskel nur in kleinsten Mengen vorhanden⁴¹. Es wird aber im Fleischstück während der Lagerung und bei der Zubereitung, besonders in den ersten Stadien des Kochprozesses, in optimalen Mengen enzymatisch freigesetzt. Bei ungeeigneter Lagerung und Zubereitung kann ein fast vollständiger Verlust an 5'-IMP durch enzymatische Zersetzung erfolgen⁴². Es ist seit langem bekannt, daß Fleischaroma und -geschmack je nach Lagerung und Zubereitung verschieden sein können. Hier bieten sich Möglichkeiten, die Verhältnisse genauer zu untersuchen.

Während der Verarbeitung von Lebensmitteln können die Geschmacksnukleotide aber auch chemische

Veränderungen erleiden, wie dies ebenfalls schematisch in Abb. 1 dargestellt ist. Bei thermischer Behandlung in schwach saurem oder neutralem Milieu wird die Nukleosidbindung angegriffen unter Bildung von Ribose-5'-phosphat⁴³. Diese Verbindung ist bekanntlich bedeutend reaktionsfähiger als Ribose, nimmt intensiv an Bräunungsreaktionen teil und dürfte bei der Bildung von flüchtigen Fleischaromastoffen von Bedeutung sein⁴⁴.

Die geschmacksaktiven Nukleotide werden in steigendem Maße, meistens zusammen mit Glutamat, in Nahrungsmitteln zur Geschmacksverbesserung eingesetzt. Dabei gelangen vor allem 5'-IMP und 5'-GMP in Form ihrer kristallinen Dinatrium-Salze mit 7,5 bzw. 7,0 Mol Kristallwasser einzeln oder in Mischung zur Anwendung. Einer Bouillon, die etwa 3–5 g Glutamat pro Liter enthält, werden etwa 40–200 mg Geschmacksnukleotide zugesetzt. In anderen Nahrungsmitteln erfolgt eine analoge Verwendung.

Es besteht eine umfangreiche Literatur über die Abtrennung und den Nachweis von Nukleotiden. Meistens werden diese Verbindungen mit Perchlorsäure extrahiert und sodann durch Chromatographie an Ionenaustauschern, durch Gelfiltration oder durch Papier- und Dünnschichtchromatographie getrennt und mit den üblichen Methoden nachgewiesen⁴⁵.

Einige zusätzliche spezifische Nachweise beruhen auf enzymatischen oder chemischen Reaktionen⁴⁶.

Die technische Herstellung von Nukleotiden hat sich bis vor kurzem noch auf die Gewinnung von Extrakten aus natürlichen Rohstoffen, wie Fleischextrakt, Fischextrakt und getrockneten Pilzen, beschränkt. Anschließend wurde die großtechnische Herstellung durch enzymatische Hydrolyse von Heferibonukleinsäuren in Angriff genommen, mit Hilfe von Phosphodiesterasen, die aus Mikroorganismen oder aus höheren Pflanzen gewonnen wurden. Seit kurzem erfolgt die Herstellung auch durch Fermentation sowie durch eine kombinierte Fermentation mit chemischer Partialsynthese. Für alle Details muß auf die umfangreiche Patentliteratur verwiesen werden. Die gegenwärtige Jahresproduktion dieser Verbindungen beträgt bereits 300 Tonnen, wobei ein Großteil in Japan hergestellt wird⁴⁷. Die Preise für Nukleotide sind auf einen Bruchteil der früheren Ansätze gesunken und gestatten heute eine Anwendung in allen Lebensmitteln.

⁴³ J. MARMUR, F. SCHLENK und R. N. OVERLAND, *Arch. Biochem. Biophys.* 34 (1951) 209; H. WITTMANN, *Alimenta* 4 (1965) 50.

⁴⁴ T. WOOD, *J. Sci. Food Agric.* 12 (1961) 61.

⁴⁵ S. COLOWICK und P. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, New York 1955/1966; F. G. FISCHER und H. DOERFEL, in HOPPE/SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, Berlin 1960, Band 4/2, S. 1065.

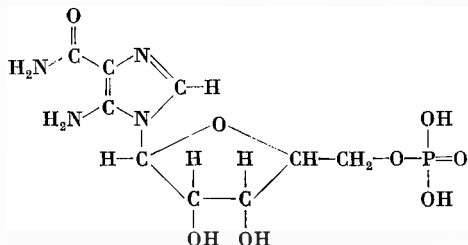
⁴⁶ N. NAKAJIMA, K. ICHIKAWA, I. YOSHIMURA, C. KURIYAMA, M. KAMADA und E. FUJITA, *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)* 37 (1963) 558; K. OGATA, Y. NAKAO, S. IGARASI, E. OMURA, Y. SUGINO, M. YONEDA und I. SUHARA, *Agric. Biol. Chem. Japan* 27 (1963) 110; H. G. LENTO, J. A. FORD und A. E. DENTON, *J. Food Sci.* 29 (1964) 435; J. SOLMS, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 55 (1964) 77; J. SPINELLI und B. KEMP, *J. Agric. Food Chem.* 14 (1966) 176.

⁴⁷ J. E. CONNELL, *Takeda Sci. Inf. Bull.* 23.

⁴¹ J. WAJZER, R. WEBER, J. LERIQUE und J. NEKHOROCHEFF, *Nature* 178 (1956) 1287.

⁴² R. H. EGLI, in *Wärmebehandlung von Lebensmitteln*, Dechema-Monographie 56 (1965) 131; J. SOLMS, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 56 (1965) 536.

Auch auf diesem Gebiete ist die Entwicklung nicht abgeschlossen. Kürzlich wurde in der Patentliteratur eine Verbindung beschrieben, die ebenfalls zu den geschmacksverstärkenden Nukleotiden gerechnet werden kann, nämlich das 4-Amino-5-carboxamid-imidazol-ribotid, die Vorstufe der Inosinsäure im Biosyntheseweg. Es handelt sich um das erste geschmacksaktive Ribotid ohne Purinskelett. Es soll eine dem 5'-IMP gleichwertige Wirksamkeit besitzen⁴⁸.

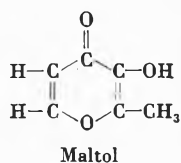


4-Amino-5-carboxamid-imidazol-ribotid

Es wird zweifellos interessant sein, ausführlichere Informationen über diese Verbindung zu erhalten, die als wichtiges Stoffwechselzwischenprodukt in vielen Geweben vorkommt.

Maltol und verwandte Verbindungen

Viele süße, kohlenhydrathaltige Nahrungsmittel werden einem Röst- oder Backprozeß unterworfen, z. B. Backwaren, Kakao, Kaffee, Karamel, Malzprodukte, und gewinnen dadurch eine typische Geschmacksnote, für die ein natürliches Bedürfnis beim Konsumenten vorzuliegen scheint. So wurde z. B. Malzkaffee ursprünglich als reines Ersatzprodukt eingeführt; er hat sich aber bis heute auf dem Markt gut halten können. Alle diese Produkte enthalten Maltol, das als eine wichtige Komponente von Röst- und Backaromen betrachtet werden muß.



Maltol

Maltol oder 2-Methyl-3-hydroxypyron ist in reiner Form ein kristallines Pulver mit schwach karamelartigem Geruch und mit leicht malzartigem Geschmack. Es ist gut löslich in Wasser und in einer Reihe von Lösungsmitteln.

Zugesetzt zu süßen, kohlenhydratreichen Nahrungsmitteln oder Getränken entwickelt und verstärkt es die schon vorhandenen Geruchs- und Geschmacksnoten. Es wurde im Jahre 1942 von der Dow Chemical Co. als Zusatzstoff eingeführt⁴⁹.

⁴⁸ Chas. Pfizer & Co., Inc., Brit. Pat. 1011346 (1965).

⁴⁹ H. J. SANDERS, *Chem. Eng. News* 44 (1966) 109.

Maltol wurde 1893/94 von J. BRAND zum ersten Male aus Lebensmitteln isoliert, und zwar aus Malz-Röstprodukten; dabei wurde bereits seine Bedeutung als Röstkomponente erkannt⁵⁰.

Maltol findet sich vor allem in Malz^{50, 51}, Kakao⁵², Kaffee und Kaffee-Ersatz^{53, 54}, Brot- und Backwaren, Zerealien und anderen Getreideprodukten⁵⁵, ferner in erhitzter Milch, Kondensmilch und in Trockenmilchprodukten^{56, 57}. Einige Gehaltsangaben sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Gehalt an Maltol in einigen Nahrungs- und Genußmitteln in mg/kg

Malzkaffee	292
Kaffeezusatz (auf Zerealienbasis)	108
Biskuits	19,7
Schokolade	3,3
Bier	0 bis 3,4

Zahlreiche Zusammenfassungen beschreiben die Verwendung von Maltol in Lebensmitteln^{58, 59}. Es wird in Mengen von 0,0050 bis 0,0250% schokoladehaltigen Lebensmitteln, Backwaren, Süßwaren und Getränken zugesetzt. In zuckerhaltigen Nahrungsmitteln kann durch Maltolzusatz 5–15% des Zuckers eingespart werden, ohne daß dies geschmacklich bemerkbar ist. Ferner soll Maltol auch eine antioxidative Wirkung besitzen^{54, 60}.

Maltol entsteht bei höheren Temperaturen bei Bräunungsreaktionen aus Kohlenhydraten, wobei formal die Bildung durch Abtrennung von drei Molekülen Wasser aus Glucose dargestellt werden kann^{54, 61}. Neben Maltol wird meistens auch noch die Bildung einer isomeren Verbindung, des Isomaltols beobachtet. Isomaltol, ein Furanderivat, ist vor allem als Geruchsstoff wichtig und scheint keine geschmacksverstärkende Wirkung zu besitzen⁶².

⁵⁰ J. BRAND, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 806.

⁵¹ P. A. DURIEUX, *Ind. Agric. Aliment* 73 (1956) 259; H. C. SHERMAN, *J. Ind. Eng. Chem.* 2 (1910) 24.

⁵² P. NAVELLIER, *Acta Chim. Hung.* 23 (1960) 291, 303; P. DIETRICH, E. LEDERER, M. WINTER und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1581.

⁵³ O. HOEGL, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 49 (1958) 433; M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO und P. FRIEDEL, *Nature* 210 (1966) 1358; J. VOGEL und J. DESHUSSES, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 56 (1965) 41.

⁵⁴ H. BEITTER, *Diss. München* 1931.

⁵⁵ E. DREWS, *Brot & Gebäck* 12 (1958) 138

⁵⁶ S. PATTON, *J. Dairy Sci.* 33 (1950) 102, 324, 410; *J. Agric. Food Chem.* 6 (1958) 132; S. PATTON und R. J. FLIPSE, *Science* 125 (1957) 1087.

⁵⁷ E. POTTER und S. PATTON, *J. Dairy Sci.* 39 (1956) 978.

⁵⁸ J. E. HODGE und H. A. MOSER, *Cereal Chem.* 38 (1961) 221; H. BEITTER, *Brot & Gebäck* 17 (1963) 132; K. HERRMANN, *Fruchtsaft-Ind.* 8 (1963) 215; A. BOHNSACK, *Riechst. Aromen Körperpfl.* 14 (1964) 33.

⁵⁹ J. M. GRIFFIN, *Manuf. Confectioner* 43 [5] (1963) 47.

⁶⁰ R. H. ANDERSON, D. H. MORAN, T. E. HUNTLEY und J. L. HOLAHAN, *Food Technol.* 17 (1963) 1587.

⁶¹ W. DIEMAIR und H. HALA, *Z. Lebensm.-Untersuch. u. -Forsch.* 110 (1959) 161.

⁶² A. BACKE, *C. R. Acad. Sci.* 150 (1910) 540; *ibid.* 151 (1910) 78; J. E. HODGE und E. E. NELSON, *Cereal Chem.* 38 (1961) 207.

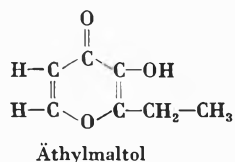
Aufschluß über den eigentlichen Bildungsmechanismus von Maltol ergab die Beobachtung, daß bei Erhitzung von Maltose oder Lactose mit Glycin im Autoklav Maltol gebildet wird, nicht aber bei der Erhitzung von Glucose, Galactose oder Saccharose⁶³.

J. HODGE hat hohe Ausbeuten an Maltol erhalten durch Erhitzung von Maltose oder Lactose mit sekundären Aminsäuren. Dabei ergab Maltose vor allem Maltol und wenig Isomaltol, Lactose dagegen vor allem Isomaltol und wenig Maltol. Er hat für die Bildung von Maltol einen Reaktionsweg postuliert mit einem Dicarbonyl-Zwischenprodukt, welches zum Fünfring oder Sechsring zyklisiert und sodann dehydratisiert wird zu Isomaltol bzw. zu Maltol⁶⁴.

Maltol kann aus allen Produkten leicht durch Extraktion isoliert werden und anschließend durch chromatographische Methoden identifiziert werden; seine Reaktion mit Eisen(III)-Salzen wird oft zum Nachweis verwendet^{53, 55, 57, 61}.

Großtechnisch wurde Maltol bis vor kurzem durch trockene Destillation aus Holz erhalten. Heute wird es durch eine kombinierte fermentative und organische Synthese gewonnen⁵⁹.

Kürzlich ist eine weitere Verbindung ähnlicher Konstitution beschrieben worden, die eine 5mal stärkere Geschmackswirkung entfalten soll als Maltol, diesem aber sonst durchaus gleichwertig sei. Es ist dies Äthylmaltol oder 2-Äthyl-3-hydroxypyron. Diese Verbindung ist vorläufig noch im Testversuch, und über Eigenschaften und Wirksamkeit liegen noch keine detaillierten Angaben vor⁶⁵.



In der Gruppe der Geschmacksverstärker ist Äthylmaltol die erste rein synthetische Verbindung, deren Vorkommen in der Natur nicht bekannt ist.

Synsepalum dulcificum und *Gymnema*-Säure

Verbindungen die spezifisch einzelne Geschmacksqualitäten verändern, müssen auch zu den geschmacksaktiven Stoffen gerechnet werden, obwohl ihre Wirkung von derjenigen der eigentlichen Geschmacksverstärker abweicht.

Synsepalum dulcificum ist ein Busch, der in Westafrika gedeiht. Seine beerenartige Frucht, auch «miracle-fruit» genannt, wird von den Anwohnern vor dem Essen eingenommen und gekaut. Die Beere ist geschmacklos, erzeugt aber auf der Zunge einen angenehm süßen Geschmack, der anschließend während einer Mahlzeit alle

sauren Geschmacksnoten überdeckt. Der Effekt bleibt mehrere Stunden erhalten, und selbst verdünnte Säuren besitzen einen angenehm süßen Geschmack. Die salzige und bittere Geschmackswahrnehmung werden aber nicht verändert⁶⁶. Der Inhaltsstoff wurde noch nicht rein isoliert, aber bereits aus der Beere angereichert. Es handelt sich um eine hochmolekulare, labile Verbindung. Die zeitlich anhaltende und spezifische Wirkung entspricht nicht einem gewöhnlichen Geschmacksverstärker, und über ihr Zustandekommen ist vorläufig nichts bekannt. Für spezielle Kostformen dürfte dieser Effekt aber von großem Interesse sein.

Schließlich sei noch auf einen negativen Geschmacksverstärker hingewiesen, auf die *Gymnema*-Säure. Die *Gymnema*-Säure wurde bereits im letzten Jahrhundert aus den Blättern von *Gymnema sylvestris* isoliert, einem Busch, der in Indien und Afrika vorkommt. Es handelt sich um ein Glykosid dessen Konstitution noch nicht bekannt ist*. Die *Gymnema*-Säure besitzt keinen eigenen Geschmack, vermag aber nach Einnahme für kurze Zeit die süße Geschmackswahrnehmung vollständig zu unterdrücken. Die anderen Geschmackssinne werden dabei nicht beeinträchtigt. So schmeckt z. B. Zucker wie Sand. Elektrophysiologische Studien am Menschen haben gezeigt, daß durch *Gymnema*-Säure einzig das Wahrnehmungsvermögen für Zucker und künstliche Süßstoffe unterdrückt werden kann. Es handelt sich hier um einen Geschmacksverstärker mit negativer Wirkung, der vor allem bei der Erforschung der Geschmackswahrnehmung von Interesse sein wird⁶⁷. Eine Pflanze mit ähnlicher Wirkung, *Eriodictyon Californicum*, gedeiht übrigens auch in Nordamerika⁶⁸.

Schlußwort

Die Erforschung der Geschmacksverstärker ist ein noch junger Zweig der Nahrungsmittelwissenschaft und ergänzt die Untersuchungen auf dem Gebiete der flüchtigen Lebensmittelaromen. Beide Arbeitsrichtungen dienen der Erhaltung von geschmacklich vollwertigen Lebensmitteln. Die Entwicklung befindet sich zweifellos erst am Anfang; allein in einem Forschungszentrum der USA seien heute bereits dreißig weitere Geschmacksverstärker in Bearbeitung⁴⁹.

Im gegenwärtigen Zeitpunkt, da die Herstellung von Nahrungsmitteln auf neuen Rohstoffgrundlagen ein wichtiges Anliegen ist, ist die Kenntnis der Geschmacksverstärker und ihrer Wirkungen von besonderer Wichtigkeit, um auch in Zukunft geschmacklich ansprechende Nahrungsmittel bereitstellen zu können.

* Anmerkung während der Korrektur: Die vermutliche Struktur, ein Hexahydroxy-triterpenderivat, ist kürzlich beschrieben worden. W. STÖCKLIN, E. WEISS und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 474; W. STÖCKLIN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 491.

⁶³ G. E. INGLET, B. DOWLING, J. J. ALBRECHT und F. A. HOGAN, *J. Agric. Food Chem.* 13 (1965) 284.

⁶⁷ R. M. WARREN und C. PFAFFMANN, *J. Appl. Physiol.* 14 (1959) 40; H. DIAMANT, B. OAKLEY, L. STROEM, C. WELLS und Y. ZOTTERMANN, *Acta Physiol. Scand.* 64 (1965) 67.

⁶⁸ K. S. YACKZAN, *Alabama J. Med. Sci.* 3 (1966) 1.

⁶³ S. PATTON, *J. Biol. Chem.* 184 (1950) 131.

⁶⁴ J. E. HODGE, B. E. FISHER und E. C. NELSON, *Amer. Soc. Brewing Chem. Proceedings* (1963) 84.

⁶⁵ ANONYM, *Food Processing Marketing* 27 [5] (1966) 56.

Gilt die Gleichung: Leben = Physik + Chemie? *

Von W. HEITLER

Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich

Summary

The question is raised whether the behaviour of a living organism can be reduced to the laws of physics and chemistry. The following features of these sciences are important for the problem: The laws are differential and do not act over a distance neither in space nor in time. The concept of shape is foreign to them and the behaviour of non-living matter is aimless. The initial and external conditions (which together with the law of physics determine the behaviour) are accidental in nature. A system with many degrees of freedom tends towards disorder (except at low temperatures). There is no coordination of processes taking place in separate locations.

Consider the growth of an organism. For the molecular processes in the cell during division, although usually described in terms of physics and chemistry, it cannot be proved or disproved that they follow from atomic physics. Assuming nevertheless that cell division is a process resulting from physics, repeated cell division could only give rise to an undifferentiated lump of cells and not to an organism consisting of various organs (leaves, roots, stem etc., see Fig. 1). There could be not coordination in the functions of these.

If life is to be reduced to physics this must also hold good for evolution. The question hinges on the probability of favourable macromutations, which lead to a higher developed organism. (Unfavourable mutations are eliminated by selection.) The example of the brain of a higher animal is considered and an upper limit is estimated for the probability of its development. It is essential here not to use any arguments already implying something like a "building plan" (which is foreign to physics and chemistry). The probability turns out to be so small that it can be stated that the mutations in question cannot be due to chance (in the sense of physics).

The behaviour of an organism in many respects is just the opposite of that of dead matter: it forms shapes, it shows directiveness and coordination of functions.

The problem of the coexistence of physical and biological (non-physical) laws is discussed. It is suggested that a generalization of the concept of uncertainty (occurring in quantum mechanics) may lead to an understanding of such a coexistence.

Wenn ein Physiker über ein Thema spricht, das die Biologie wenigstens zur Hälfte betrifft, so erfordert das in der heutigen Zeit der «Fachwissenschaften» vielleicht eine Rechtfertigung. Es handelt sich um die Frage, ob die Lebensvorgänge grundsätzlich auf die Gesetze der Physik und Chemie zurückgeführt und durch diese erklärt werden können. Es ist dies in der Tat eine sowohl bei Biologen als auch bei Physikern weitverbreitete Meinung, die oft sogar als selbstverständlich vertreten wird. Um die Frage, die zu den fundamentalsten der ganzen Naturwissenschaft gehört, einer Beantwortung näher zu führen, muß man die Physik kennen und wissen, wie die physikalischen Gesetze auf die Materie wir-

ken. Hiefür ist aber der Physiker zuständig. Die chemischen Gesetze konnten, wenigstens soweit es das Prinzipielle angeht, auf die der Atomphysik zurückgeführt werden. In der Praxis ist das allerdings für größere Moleküle nicht möglich, und ob es für die Makromoleküle der organischen Chemie (Proteine usw.) überhaupt gilt, mag zum mindesten in Frage gestellt werden. Ferner möchte ich ein entschiedenes Wort einlegen gegen die Abzirkelung in «Fachwissenschaften». Die Wissenschaft selbst kümmert sich nicht um die Fachgrenzen. Biologie, Chemie und Atomphysik begegnen sich im Gebiet der organischen Makromoleküle und gehen ineinander über. Wir sind im Begriff, babylonische Türme, einen für jedes Fach, zu errichten, aber die Bewohner verstehen schon heute des andern Sprache nicht mehr. Es ist deshalb nötig, daß es Wissenschaftler gibt, die versuchen, über die Grenzen ihres Fachgebietes hinauszugreifen. Die Fachleute können immer korrigierend eingreifen.

A. Einige Grundeigenschaften der Physik und Chemie

Wir stellen einige allgemeine Grundzüge der Physik zusammen. Alles Folgende gilt gleicherweise für die Chemie, soweit sie tote Materie betrifft. Sie ist ja mit der Physik in der Atom- und Molekülphysik amalgamiert.

1. Die Gesetze der Physik wirken ausnahmslos *differentiell* in Zeit und Raum. Das heißt: Aus den Gegebenheiten zu einer Zeit t_0 folgt zunächst nur das Geschehen im unmittelbar folgenden Moment $t_0 + dt$. Ebenso wirken die Gesetze nur in die unmittelbar räumliche Nachbarschaft. Daraus folgt, daß die Physik den Begriff *Gesamtgestalt nicht kennt*. Sie kennt auch kein Ziel; sie ist *zielblind*.

Der Gesamt Ablauf kann aus dem differentiellen Gesetz durch Integration berechnet werden – wenn er einfach genug ist (siehe 4).

2. Das Gesetz bestimmt nur Klassen von Abläufen. Der Einzelablauf ist außerdem durch die Anfangsbedingungen zu einem Zeitpunkt und durch äußere Bedingungen und Einwirkungen bestimmt. Beide sind in der Natur *zufällig*. Der Ablauf des Geschehens hat folglich eine *zufällige Komponente*. Nur in einem Laboratoriums-experiment oder bei einer (von Menschen konstruierten!) Maschine können die Bedingungen bewußt nichtzufällig gewählt werden. – Die Anfangsbedingungen sind zwar physikalisch aus einem früheren Zustand bestimmt, aber um den Zufall zu umgehen, müßte man zum Ursprung der Welt zurückgehen. Das ist unmöglich.

* Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft, Zürich, am 11. Januar 1967.

3. Ein System von *vielen Freiheitsgraden* tendiert zur *Unordnung*. Nur bei speziellen Anfangsbedingungen, die überaus selten sind und die wegen 2 in der Natur praktisch nie vorkommen, und beim Ausschalten äußerer Einflüsse (was in der Natur nicht der Fall ist) kann Ordnung eintreten oder aufrechterhalten werden. Der zweite Hauptsatz ist ein Spezialfall dieser allgemeineren Tatsache. – Eine Ausnahme ist der Fall tiefer Temperaturen (wobei «tief» ein relativer Begriff ist, der auch Zimmertemperatur bedeuten kann). Hier tritt unabhängig von den Anfangsbedingungen Ordnung ein, z. B. bei Kristallen. Doch ist dies eine *erstarrte* Ordnung, in der nichts mehr geschieht. Eine geordnete Koordination von Vorgängen in räumlich getrennten Gebieten gibt es nicht.

Ein Beispiel für die Tendenz zur Unordnung: Eine Reihe Kugeln rollen dicht nebeneinander auf glatter Unterlage zwischen zwei parallelen, reflektierenden Wänden. Stoßen wir die Kugeln exakt parallel, mit derselben Geschwindigkeit senkrecht zur Wand an, so bleibt die Bewegung geordnet; die Kugeln verharren in paralleler Hin- und Herbewegung. Wird nur eine Kugel unter einem winzigen Winkel zu den andern angestoßen, so tritt bald ein Zusammenstoß mit einer Nachbarkugel ein, was in kürzester Frist alle Kugeln in Mitleidenschaft zieht und zur Unordnung führt. Das gleiche passiert, wenn ein Sandkorn in den Weg einer Kugel gelegt wird. – Unter allen Anfangsbedingungen gibt es nur eine verschwindend kleine Zahl, die zu geordneter Bewegung führt, und dies nur bei streng gewählten äußeren Bedingungen.

4. Sehr komplizierte, unregelmäßig gebaute Systeme (z. B. mehrere in Wechselwirkung stehende Eiweißmoleküle) lassen sich physikalisch nicht im einzelnen behandeln. Eine exakte Vorhersage des Verhaltens ist unmöglich. Auch ein moderner Rechenautomat ist dazu nicht imstande.

B. Das Wachstum der Pflanzen

1. Die *Zellteilung* wird durch die Spaltung des DNS-Moleküls in den Chromosomen eingeleitet. Das Doppelband öffnet sich, vorbereitetes Material lagert sich an den Innenseiten des geöffneten Bandes an, das DNS-Molekül reproduziert sich genau. Es folgen sehr komplizierte Vorgänge bis zur Zellteilung. – Auf den ersten Blick schon scheint das Geschehen so sinnvoll, auf die Zellteilung hin gerichtet, daß man Zweifel hegen muß, ob der Vorgang durch das zielblinde physikalische Gesetz allein hervorgebracht wird, obwohl er mit Hilfe von physikalisch-chemischen Begriffen beschrieben wird. Der Vorgang ist so kompliziert, daß eine detaillierte Verifikation der physikalischen Gesetze hier unmöglich ist (siehe A, Punkt 4). Die Frage, ob die Atomphysik hier *gilt* (und ausschließlich gilt), bleibt *unentschieden*. Die Frage, ob der Vorgang aus der Physik erklärt, d. h. abgeleitet werden kann, kann nur mit *nein* beantwortet

werden. – In Anbetracht dieser Umstände ist es wissenschaftlich nicht gerechtfertigt, die Gültigkeit der Atomphysik für das Zellgeschehen von vornherein als selbstverständlich anzunehmen. Die Beweispflicht hat derjenige, der die Gültigkeit der Atomphysik hier annimmt.

2. Trotz dieser Bedenken wollen wir annehmen, die Zellteilung sei ein elementarer physikalischer Prozeß. Was folgt weiter? Jede Zelle wird sich weiter teilen. Die differenziell wirkende Physik (siehe A, Punkt 1) kann weiter nichts bewirken als fortgesetzte Zellteilung. Es würde zuletzt ein Klumpen von Zellen entstehen, der allenfalls durch Oberflächeneffekte begrenzt wird. In Wirklichkeit aber zeichnen sich in einem bestimmten Stadium Formen ab, die sich ganz verschieden gestalten: Wurzel, Stamm, Blatt, usw. (vgl. die schematische Abb. 1). Die Entwicklung ist beendet, wenn für jedes Organ eine bestimmte *Gestalt* und *Größe* erreicht ist, was erst nach sehr zahlreichen Zellteilungen der Fall ist. Dies ist nach der differentiellen, zielblinden, gestaltlosen Physik unmöglich.

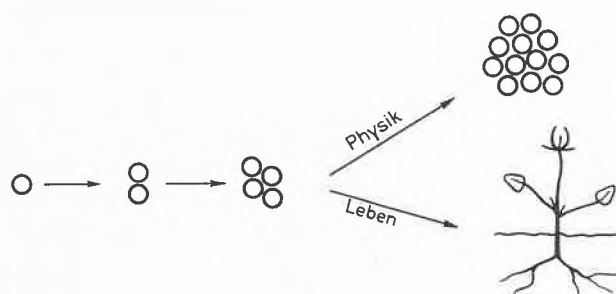


Abb. 1

3. Die verschiedenen Organe übernehmen verschiedene, aber auf einander abgestimmte Funktionen¹. Im Stamm der Sonnenblume kommen u. a. drei verschiedene Zellschichten vor, die folgende Funktionen haben: a) Verdickung der Wände, Stabilisierung des Stammes. b) Wasserbeförderung von den Wurzeln nach oben. c) Eiweißbeförderung von den Blättern nach unten. Die Zellen differenzieren sich erst an Ort und Stelle für ihre spezielle Funktion aus.

Die Larve der Köcherfliege baut sich ein Haus aus Sandkörnern. Schneidet man das Gehäuse hinten ab, so baut sie entweder hinten oder vorne an, wobei sich die Larve umdreht, oder sie verläßt das Gehäuse und baut ganz neu. Es ist ein sinnvolles, zielgerichtetes Verhalten, aber mit einer gewissen Variabilität.

All dies kann unmöglich aus der Physik mit ihrer zufälligen Komponente und ihrer Tendenz zur Unordnung hervorgehen (vgl. A, Punkt 2 und 3). Es gibt nach der Physik keinen Grund, warum in einem Klumpen von Zellen (der sich bis dahin, wie es scheint, homogen entwickelt hat) ein Teil der Zellen anfangen sollte, sich

¹ Die beiden folgenden Beispiele sind dem Buch von E. S. RUSSELL, *The Directiveness of Organic Processes*, deutsch: *Leitende Kräfte des Organischen*, Sammlung Dalp, Bern, entnommen.

anders zu entwickeln als ein anderer Teil. Die funktionelle Koordination, wie wir sie im Organischen vor uns haben, ist der Physik fremd. Die Physik und Chemie kennen nur das strenge Gesetz und den Zufall der Bedingungen. Das Verhalten der Larve (der man kaum ein bewußtes Vorausdenken zubilligen wird) ist sinnvoll und zugleich variabel, also niemals der Physik zu entnehmen.

C. Evolution

Wenn die Lebenserscheinungen im Prinzip auf Physik und Chemie zurückgeführt werden sollen, dann muß dies auch für die Evolution der Fall sein. In der Tat ist der Neodarwinismus der Versuch einer Theorie, die einer physikalischen Interpretation so nahe wie möglich kommt. Sie beruht auf zwei Thesen: dem Selektionsprinzip und der Existenz von Mutationen, die als *zufällig* angesehen werden. Von den spontan auftretenden Mutationen werden die schädlichen durch die Selektion eliminiert, während die «günstigen» bestehen bleiben und zu einer Höherentwicklung des Lebewesens führen. Wenn die Mutationen physikalisch erklärt werden sollen, dann *müssen* sie zufällig sein.

Die Kernfrage – die einzige, die sich uns stellt – ist, ob die günstigen, physikalisch zufälligen Mutationen häufig genug sein können, um die heutigen hochorganisierten Lebewesen zustande zu bringen. Angesichts der unglaublich komplizierten Konstitution eines solchen Lebewesens wird man hier allerdings schon von vornherein ernste Zweifel hegen müssen.

Man kann in verschiedenster Weise obere Grenzen für die Wahrscheinlichkeit von günstigen Mutationen abschätzen. Verschiedene derartige Abschätzungen sind auch publiziert. Dabei ist aber der folgende wesentliche Punkt zu beachten: Wenn wir wirklich die Wahrscheinlichkeit eines Zufalls im physikalischen Sinn betrachten wollen, dann müssen wir Sorge tragen, daß nirgends ein der Physik fremdes Element in unsere Betrachtung eintritt, das z. B. schon so etwas wie einen «Bauplan» des Lebens voraussetzt. Ein Bauplan ist ein nichtphysikalischer Begriff.

Die Annahme eines Kausalzusammenhangs zwischen der chemischen Struktur eines Makromoleküls und einer ganzen morphologischen Struktur des Organismus impliziert so etwas wie einen Bauplan – gleichgültig, wie viele Zwischenschritte angenommen werden – und kann nicht rein physikalischer Natur sein. Wenn wir davon ausgehen wollten, daß die Umstellung oder Neuanlage einer einiger Nukleotide im DNS-Molekül eine Höherentwicklung des Lebewesens bedeutet, dann setzen wir schon den komplizierteren Bauplan des neuen Organismus voraus. Niemals kann ein komplizierteres Gehirn aus einem einfacheren rein physikalisch dadurch entstehen, daß ein Makromolekül abgeändert wird. Wenn es geschieht, dann existiert in dem Zusammenhang Molekül → Gehirn schon *latent* der ganze neue Bauplan des komplizierteren Organs. Wenn das DNS-Molekül

sich dann «zufällig» in entsprechendem Sinn geändert haben sollte, dann ist der Zufall lediglich das auslösende Moment gewesen, die *Möglichkeit* der Neuentwicklung war aber schon vorher latent vorhanden. Für die Abschätzung der Wahrscheinlichkeit einer wirklich zufälligen Entwicklung, wie sie auf Grund der physikalischen Gesetze bei derartig komplizierten Systemen stattfinden würde, darf kein Gebrauch gemacht werden von Zusammenhängen, die aus der Biologie zwar bekannt sein mögen, aber nicht physikalisch begründet werden können.

Um die geradezu groteske Unwahrscheinlichkeit von zufälligen, günstigen Mutationen zu illustrieren, betrachten wir ein vereinfachtes Modell eines Gehirns. Es habe 10^6 Neuronen (beim Menschen 10^{10}). Von jedem Neuron gehe ein einziger Nervenstrang aus (beim Menschen etwa 100) und endige an einem andern Neuron. Die Neuronen sind also paarweise verbunden. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verbindung. Physikalisch besteht nicht der geringste Grund, warum die eine Verbindungsart vor der andern ausgezeichnet sein sollte. Wir wissen nicht, wie viele Verbindungsarten biologisch äquivalent sind und vertauscht werden können, ohne die Funktion des Gehirns zu stören. Das Gehirn wäre aber kaum so kompliziert, wie es ist, wenn es gleichgültig wäre, *wie* die Neuronen verbunden sind.

Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Verbindungsart ergibt sich ungefähr als $1:10^{(2 \cdot 10^6)}$, also eins zu einer Zahl mit zwei Millionen Nullen. Selbst wenn wir noch 99% der Nullen (!) wegstreichen, um biologisch äquivalenten Verbindungen Rechnung zu tragen, dann ergibt sich, daß eine zufällige Entwicklung absolut ausgeschlossen ist. Ob wir annehmen, daß die Evolution in den $600 \cdot 10^6$ Jahren der Lebensgeschichte in vielen kleinen oder weniger vielen großen Schritten vor sich gegangen ist – *zufällig im physikalischen Sinn war sie ganz bestimmt nicht*.

D. Folgerungen

Das Gewicht der genannten Argumente – man könnte noch zahlreiche ähnliche hinzufügen² – spricht eine eindeutige Sprache. Die Gesetzmäßigkeiten, die in einem Organismus herrschen, sind in ihrer Wirksamkeit denjenigen der toten Materie geradezu diametral entgegengesetzt. Fassen wir einige charakteristische Züge zusammen:

Physik	Organismus
gestaltlos zielblind Funktion: ungeordnet Verhalten: strenges Gesetz + zufällige Anfangsbedingungen	gestaltbildend zielgerichtet koordiniert sinnvolle Variabilität des Verhaltens

² Vgl. z. B. das Buch des Verfassers *Der Mensch und die naturwissenschaftliche Erkenntnis*, 4. Auflage, Vieweg, 1966.

Offenbar sind im Organismus Wirksamkeiten am Werk, die die tote Materie nicht kennt und die eben den grundsätzlichen Unterschied von Leben und Tod ausmachen. Die Frage entsteht jetzt, ob diese lebendigen Gesetzmäßigkeiten die Physik außer Kraft setzen, oder ob sie *neben* den physikalischen Gesetzen bestehen können. Es sieht so aus, als ob die organischen Gesetzmäßigkeiten den physikalischen, ohne sie direkt zu verletzen, als übergeordnetes Prinzip irgendwie superponiert seien und die Physik gewissermaßen überspielen könnten. Wie das verstanden werden kann, wollen wir unter E diskutieren. Es sei hier nur noch bemerkt, daß, nachdem wir neuartige Gesetzmäßigkeiten im Organischen fordern müssen, es wohl auch angemessen ist, ihre Wirksamkeit schon da anzunehmen, wo das Leben sich mikroskopisch äußert: im *molekularen* Zellgeschehen. Damit werden die Schwierigkeiten von B 1 auch anders beleuchtet.

E. Physikalische und organische Gesetzmäßigkeit

Um eine nichtphysikalische Wirksamkeit des Lebendigen zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, daß die Ordnung, die alles Organische zeigt, schon bei Beginn des Lebens entstanden ist und sich seither durch Vererbung erhalten (und vergrößert!) hat. Dieser Standpunkt kann nicht aufrechterhalten werden, weil der Organismus inzwischen zahllosen, zufälligen Einwirkungen ausgesetzt war, die die Ordnung längst zerstört hätten (vgl. A3). Die Schwierigkeit besteht nun darin, daß die Physik in gewissem Sinne etwas Abgeschlossenes ist und es nicht möglich ist, noch andere allgemeine Gesetze aufzupropfen. Eine direkte Verletzung physikalischer Gesetze ist nie beobachtet worden. Wir befinden uns offensichtlich in einem Dilemma, dessen Auflösung sicher sehr schwierig sein wird. Das aber ist kein Grund, ihm aus dem Wege zu gehen.

Ein Vorschlag, der Licht auf die Situation wirft und als Arbeitshypothese jedenfalls verdient, ernstgenommen zu werden, beruht auf einer Verallgemeinerung quantenmechanischer Begriffe und stammt von N. BOHR.

In der Quantenmechanik tauchte erstmalig der Begriff von Größen auf, die in einer bestimmten physikalischen Situation unbestimmt sind. So ist der Ort des Elektrons in einem Wasserstoffatom im Grundzustand unbestimmt.

Eine Bestimmung des Orts (d. h. eine Messung) ist zwar möglich (und führt zu einem eindeutigen, aber nicht voraussagbaren Resultat), bedingt aber einen Eingriff in das Atom und hat eine Änderung seines Zustandes zur Folge.

Wir verallgemeinern diese Begriffsbildung, indem wir annehmen, daß in einem *lebenden* Organismus der *gesamte physikalische Zustand* bis zu einem gewissen Grad *unbestimmt* ist. Dadurch wird es zunächst möglich, in den Organismus ganz *andere* Gesetzmäßigkeiten, die *lebendigen*, ohne Widerspruch einzufügen und auch eine gewisse Variabilität des Verhaltens zu verstehen. Es wird verständlich, daß biologisches Verhalten die physikalischen Gesetzmäßigkeiten «überspielen» kann. – Wie in der Quantenmechanik, ist es auch hier möglich, den physikalischen Zustand des Organismus festzulegen – aber dies bedeutet einen Eingriff in seine lebendigen Eigenschaften. Beispiel: Eine genaue Festlegung der Struktur und des Zustandes des DNS-Moleküls ist nur mit Röntgenstrahlen und dergleichen möglich. Dadurch werden Mutationen, also Störungen des Lebens, verursacht.

Es ist wesentlich, sich klarzumachen, daß wichtige Lebensfunktionen an Materieeinheiten von der Größe der Makromoleküle gekettet sind und daß physikalische Messungen an *kleinen* Objekten starke Mittel erfordern, die auch einen entsprechend schweren Eingriff verursachen. Um den physikalischen Zustand der lebenswichtigen Zellen im Organismus festzulegen, sind sicher ausgiebige Untersuchungen mit Röntgenstrahlen usw. nötig, die tief in das Lebendige eingreifen würden, und zwar, wie wir wissen, schädigend. Es ist äußerst wahrscheinlich, daß der Organismus abgetötet würde, sobald sein physikalischer Zustand vollständig bestimmt wäre. Von da ab folgt er den physikalischen Gesetzen – die zum Zerfall führen. Im lebendigen Zustand aber würden diese von den dem Leben eigenen Gesetzen «überspielt» werden – auf Kosten eines detailliert genauen physikalischen Ablaufs.

Die letzten Betrachtungen sind natürlich hypothetischer Natur. Sie zeigen aber, daß eine «Symbiose» von physikalischen und den ganz andersartigen, «lebendigen» Gesetzmäßigkeiten logisch denkbar ist. Damit besteht auch rein theoretisch nicht der geringste Grund, an der These der Alleinherrschaft der Physik im Bereich des Organischen festzuhalten.

Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei Vulkanisationsprozessen

Von WALTER SCHEELE

Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover (BRD)

Summary

The polysulfidic bound sulfur in vulcanization processes shows a maximum over the reaction time and therefore can be regarded as an intermediate. For its increase and decrease a kinetic theory is developed. According to this, the dependance of polysulfidic bound sulfur upon reaction time can be calculated in good agreement with the experiment. The employment of the kinetic theory outlined is restricted to first order kinetics of sulfur decrease and decrease of polysulfidic bound sulfur. The formation of end products, being the result of consecutive reactions, could also be calculated. All theoretical consequences could be improved by employing an empirical formula by which the dependance of polysulfidic bound sulfur upon reaction time could be described.

The agreement between theory and experiment was shown by the vulcanization of natural rubber by sulfur accelerated by ZnO, zinc-mercaptide and zinc salts of fatty acids, the temperature and the concentration of the reactants being parameters.

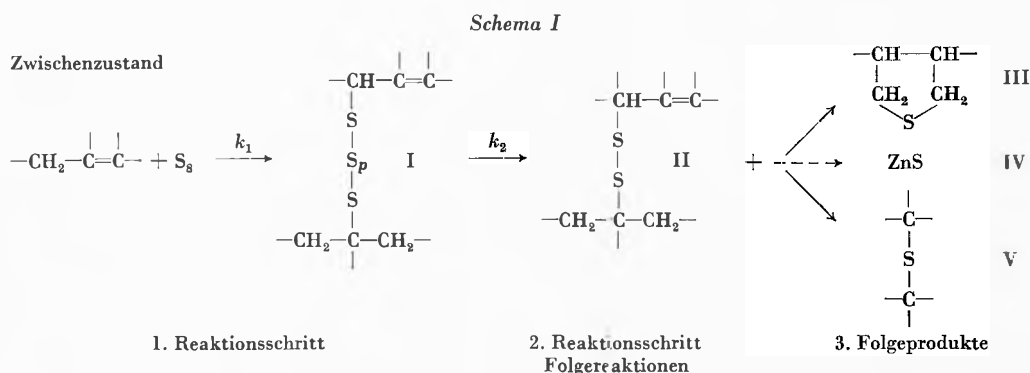
1. Der polysulfidisch gebundene Schwefel als Zwischenstufe bei der Vulkanisation und die formal-mathematische Beschreibung seiner Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Chemische Untersuchungen der Umsetzung des Schwefels mit Olefinen gleicher oder vergleichbarer chemischer Konstitution wie die Struktureinheiten von 1,5-Polyenen (Natur- bzw. Synthetikgummi) haben ergeben¹, daß die bei Vulkanisationsprozessen aufgerichteten Vernetzungen (Brückenbindungen) von derselben chemischen Konstitution sein müssen wie die dort gebildeten Reaktionsprodukte. Die Ergebnisse wiesen aber auch darauf hin, daß in einem 1. Reaktionsschritt polymere, insbesondere dimere Derivate der Olefine mit der Kon-

stitution eines Alkyl-alkenyl-Polysulfides entstehen, daß aber bei weiterem Fortschreiten der Reaktion bei gleichzeitiger Abnahme des in polysulfidischer Bindung vorliegenden Schwefels auch andere Reaktionsprodukte beobachtet werden, nämlich zyklische, zumeist fünfgliedrige, gesättigte und ungesättigte Ringsysteme mit der Konstitution eines Thioäthers. Danach sieht es so aus, als ob der polysulfidisch gebundene Anteil des Schwefels als ein Zwischenstadium angesehen werden muß, das unter Bildung zyklischer Thioäthergruppierungen abreagiert, so daß im einfachsten Falle alle Alkyl-alkenyl-Polysulfide in die entsprechenden Disulfide übergehen. Bei der Vulkanisation bilden sich die Thioäthereinheiten entlang der Hauptpolymerkette, die dadurch eine Modifizierung erfährt.

Die Erfahrung lehrt, daß die meisten der konventionellen Vulkanisationsprozesse der Anwesenheit von Zinkoxid in den Kautschukmischungen bedürfen, wenn Vulkanisate mit ausgezeichneten physikalisch-technischen Eigenschaften erhalten werden sollen und daß ZnO – sofern es überhaupt von Einfluß auf die Vulkanisation ist – die Bildung von Zinksulfid zur Folge hat. Schließlich lassen sich in den ausreagierten Vulkanisaten u. U. auch monosulfidische Brückenbindungen nachweisen¹. Sowohl deren Bildung als auch die Entstehung von Zinksulfid sind vielleicht ebenfalls auf das Abreagieren des polysulfidischen Schwefels zurückzuführen; und daher sind ZnS und monosulfidische Vernetzungen möglicherweise auch Produkte von Folgereaktionen.

Nach Voraufgegangenem sollte etwa folgendes Schema den Verlauf einer Vulkanisationsreaktion in ihren Grundzügen beschreiben:



¹ Vgl. dazu N. KHARASCH, *Organic Sulfur Compounds*, Oxford/London/New York/Paris 1961, S. 210 ff.; L. BATEMAN, *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, London/New York 1963, S. 449 ff.; C. G. MOORE, *Proceedings of the Natural Rubber Producers' Research Association, Jubilee Conference, Cambridge, 1964*, London 1965, S. 167.

Wir haben also anzunehmen, daß der Schwefel mit den Struktureinheiten der 1,5-Polyene im einfachsten Falle zunächst unter Bildung polysulfidischer Vernetzungsstellen reagiert (1. Reaktionsschritt mit Zwischenstufe I),

die dann im Verlauf von Folgereaktionen (2. Reaktionsschritt) unter Verlust des polysulfidischen Schwefels (S_p -Schwefel) in disulfidische Brückenbindungen II übergehen, wobei gleichzeitig Thioäthereinheiten entlang den Hauptpolymerketten und (durchbrochene Pfeile) möglicherweise auch Zn-Sulfid und monosulfidische Brücken (Folgeprodukte IV im Hinblick auf die Zwischenstufe I) entstehen.

In Übereinstimmung mit Schema I zeigt der S_p -Gehalt, der durch Aufschluß der von noch nicht umgesetzttem Schwefel durch Extraktion befreiten Vulkanisate mittels $LiAlH_4$ quantitativ bestimmt werden kann*, bei allen Vulkanisationen, handle es sich um unbeschleunigte oder beschleunigte Prozesse, ein Maximum über der Reaktionszeit². Die Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ zeigt die folgenden Merkmale³:

1. Die Zeiten, t_{max} , zu denen sich jeweils das Maximum, $(S_p)_{max}$, des polysulfidisch gebundenen Schwefels einstellt, werden mit steigender Temperatur, entsprechend der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, kleiner. Die Höhe der Maxima ist jedenfalls bis herauf zu 145–150°C von der Temperatur unabhängig, so daß Bildung und Abbau des S_p -Schwefels die gleiche Aktivierungsenergie haben müssen.

2. Speziell bei der unmittelbaren Umsetzung von Schwefel mit Naturkautschuk (keine Zusätze!) ist t_{max} , wie aus Abb. 1 hervorgeht, von der Anfangskonzentration des Schwefels unabhängig. Dieses Ergebnis findet seine Entsprechung in der direkten Proportionalität zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Konzentration einerseits sowie in der Konzentrationsunabhängigkeit der Halbwertszeiten der Schwefelabnahme (1. Ordnung im Hinblick auf die Konzentration) andererseits⁴. Dies hervorzuheben ist wichtig, weil die Schwefelabnahme selber nicht das Zeitgesetz 1. Ordnung erfüllt und sich für die Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit ein Wert kleiner als 1 ergibt (Unstimmigkeit zwischen der Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit und die Konzentration⁵, Autokatalyse durch die Reaktionsprodukte, hier durch den S_p -Schwefel!). Bereits diese Verhältnisse,

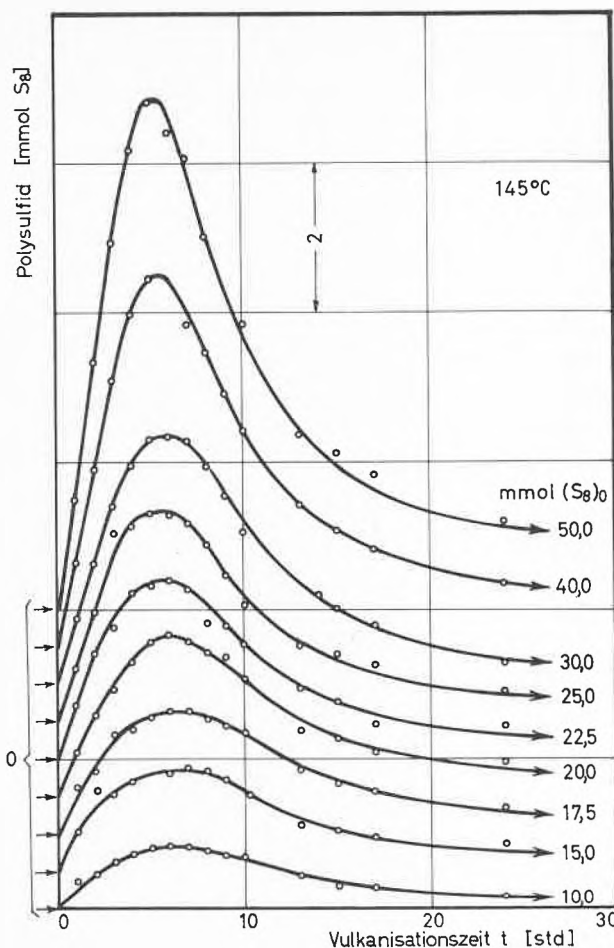


Abb. 1. Die Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Reaktion von Naturkautschuk mit Schwefel ($\theta = 145^\circ\text{C}$); Parameter: S_8 -Anfangskonzentration (10 bis 50 mmol $S_8/100\text{ g NK}$)

die bei *cis*-1,4-Polybutadien freilich nicht so exakt zum Ausdruck kommen³, bei Naturkautschuk jedoch bis herauf zu 180°C gültig sind⁶, weisen darauf hin, daß zwischen der Konzentrationsabnahme des Schwefels und Bildung sowie Abbau des S_p -Schwefels ein enger Zusammenhang bestehen muß, der dem postulierten, grundsätzlichen Reaktionsablauf zufolge auch erwartet werden darf.

3. Die Höhe der S_p -Maxima, die in jedem Falle von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Bildung und Abbau des S_p -Schwefels abhängen wird, ändert sich deutlich mit der speziellen Konstitution der 1,5-Polyene³: Bei einer Anfangskonzentration von 10 mmol S_8 in 100 g der Polymeren beträgt $(S_p)_{max}$ in Nitrilkautschuk (Perbunan N) etwa 3%, in Naturkautschuk um 10% und in *cis*-1,4-Polybutadien etwa 20% der Schwefelanfangskonzentration.

4. Bei manchen beschleunigten Vulkanisationsprozessen ist der Zusatz von ZnO von einer beträchtlichen Erhöhung der S_p -Maxima bei sonst gleichbleibendem Ver-

* Zur quantitativen Bestimmung des S_p -Schwefels werden die zu Schnitzeln zerkleinerten Vulkanisate nach erschöpfender Extraktion des noch nicht umgesetzten Schwefels sowie der Beschleuniger und deren Umsetzungsprodukte mit einem Gemisch aus Benzol und Methanol (1:1) und nach Trocknung in wasserfreiem Äther suspendiert und mit $LiAlH_4$ behandelt (Dauer 24 Std. bei Raumtemperatur). Darauf versetzt man zwecks Zerstörung des noch vorhandenen $LiAlH_4$ mit Essigester und darauf mit HCl von 20%. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in einer Lösung von Cadmiumacetat aufgefangen und jodometrisch titriert. Alle Umsetzungen müssen unter Stickstoff ausgeführt werden.

² M.L. STUDEBAKER und L.G. NABBS, *Rubber Chem. Technol.* 32 (1959) 941.

³ W. SCHEELE, H. MÜLLER und W. SCHULZE, *Kautschuk u. Gummi* 14 (1961) 364, sowie *Rubber Chem. Technol.* 37 (1964) 910; W. SCHEELE und A. TSCHERKAS, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 501.

⁴ E. ECHE, W. SCHEELE und S. SONNENBERG, *Kautschuk u. Gummi* 12 (1959) WT 233, sowie *Rubber Chem. Technol.* 33 (1960) 1051.

⁵ Ausführliche Diskussion der Verhältnisse bei W. SCHEELE, *Rubber Chem. Technol.* 34 (1961) 1306 ff., dort weitere Literaturangaben.

⁶ Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von W. SCHEELE und G. KAISER.

lauf der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ begleitet. Größere Mengen an ZnS werden gebildet und die physikalisch-technischen Eigenschaften verbessert. Ein instruktives Bild hierfür ist die durch Diphenylguanidin beschleunigte Vulkanisation von Naturkautschuk⁷, bei der ein Zusatz von ZnO eine Erhöhung der S_p -Maxima um etwa das Doppelte bewirkt. Auf die unbeschleunigte Vulkanisation (unmittelbare Umsetzung von Schwefel mit Naturkautschuk) ist ZnO bis herauf zu 180°C praktisch ohne Einfluß; nur eine geringe Menge an ZnS wird gebildet⁶.

5. Die Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ lassen sich durch eine einfache, nur der Erfahrung entstammende Gleichung mit drei Konstanten, bestehend aus dem Produkt aus einer Potenz- und einer Exponentialfunktion

$$(1) \quad (S_p) = a t^b e^{-ct}$$

beschreiben⁸; denn es läßt sich immer ein Wert für die Konstante b finden, so daß eine Rektifizierung der Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ nach

$$(2) \quad \ln(S_p)/t^b = \ln a - ct$$

möglich ist. Bildet man den Differentialquotienten von (1) und setzt $d(S_p)/dt = 0$, dann findet man die Bedingungen für eine Berechnung von t_{max} und $(S_p)_{max}$, nämlich

$$(3) \quad t_{max} = b/c \text{ und}$$

$$(4) \quad (S_p)_{max} = a(b/c)^b e^{-b}.$$

Es herrscht in jedem Falle gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und nach (3) und (4) berechneten Werten für t_{max} und $(S_p)_{max}$.

6. Die Konstante b in (1) ist im allgemeinen «systemgebunden» und also von den Versuchsparametern (Temperatur und Konzentration der Reaktanten, Schwefel und Beschleuniger) unabhängig. Bei der unmittelbaren Reaktion des Schwefels mit Naturkautschuk (Abb. 2) sowie *cis*-1,4-Polybutadien hat sie z. B. den Wert 2; bei der durch Zn-Benzthiazolylmerkaptid und Zn-Stearat beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk nimmt sie den kleineren Wert 1 an⁹. Aber bei Beschleunigung der Vulkanisation durch N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid ändert sie ihren Wert mit der Konzentration der Reaktanten¹⁰. – Die Konstante c in (1), die sich als Richtungskonstante der bei Auftragen der Versuchsergebnisse nach (2) erhaltenen Geraden ergibt, ist streng an die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme geknüpft. Zwischen ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Reaktanten und dem funktionellen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Anfangsgeschwindigkeit

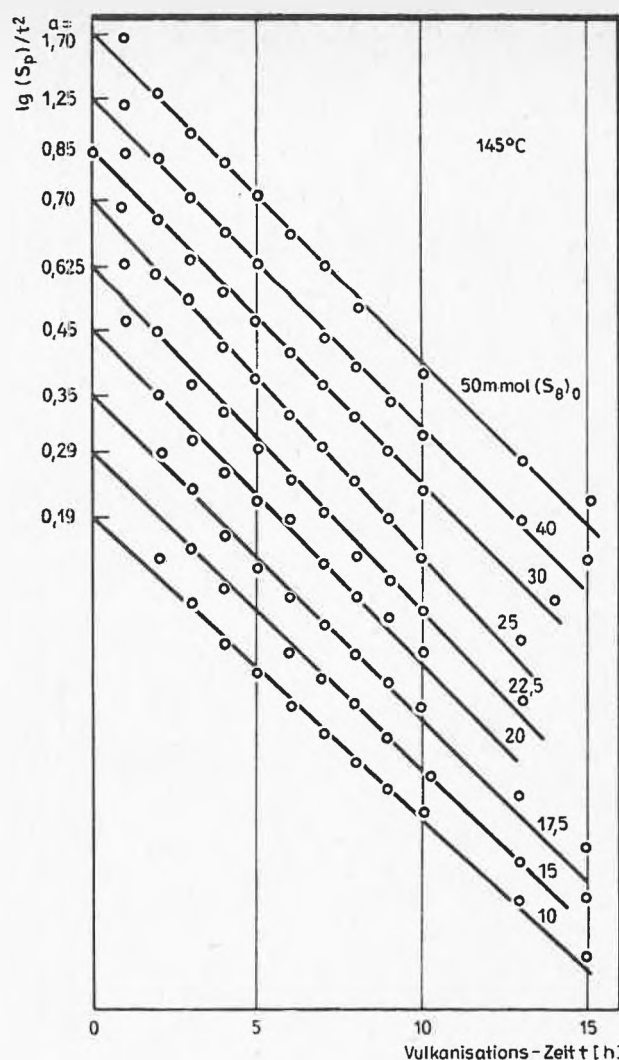


Abb. 2. Rektifizierung der Kurven von Abb. 1 nach Gleichung (2) mit $b = 2$; $\vartheta = 145^\circ\text{C}$; Parameter: S_0 -Anfangskonzentration (10 bis 50 mmol S_0 /100 g NK)

keit der Schwefelabnahme besteht eine Symbasie. So ist c bei der unmittelbaren Reaktion von Schwefel mit Naturkautschuk genauso unabhängig von der Schwefelanfangskonzentration wie t_{max} oder die Halbwertszeit der Schwefelabnahme (8); und bei beschleunigter Vulkanisation zeigt c den gleichen Gang mit der Beschleunigerkonzentration (Anfangskonzentration des Schwefels konstant) bzw. der Schwefelkonzentration (Beschleunigergehalt konstant) wie die Anfangsgeschwindigkeit der Schwefelabnahme¹¹, d. h. auch in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten drückt sich der Charakter der Beschleunigung als einer Zwischenstoffkatalyse aus¹².

⁷ H. SCHAPER, Dissertation, TH Hannover 1961.

⁸ W. SCHEELE, H. MÜLLER und W. SCHULZE, *l. c.*, Anm. 3.

⁹ B. ROENNEFAHRT, Dissertation, TH Hannover 1965.

¹⁰ Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von W. SCHEELE und S. WARNECKE.

¹¹ W. SCHEELE und M. CHERUBIM, *Kautschuk u. Gummi* 10 (1957) WT 185, sowie *Verhandlungsber. Kolloid-Ges.* 18 (1958) 115; W. SCHEELE und M. CHERUBIM, *Kautschuk u. Gummi* 13 (1960) WT 49; W. SCHEELE, *Rubber Chem. Technol.* 34 (1961) 1313 ff.

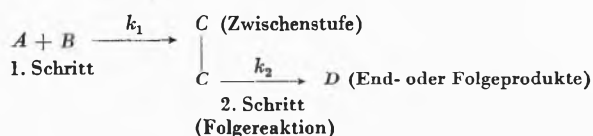
¹² W. SCHEELE und A. TSCHERKAS, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 501.

7. Einschränkung zu 5 und 6 muß gesagt werden, daß Gleichung (1) nur dann gültig ist, wenn es sich um eine Vulkanisation mit ungestörtem Reaktionsablauf handelt und der Mechanismus einheitlich ist. Bei der durch Dicumylperoxid induzierten Vulkanisation von Naturkautschuk und *cis*-1,4-Polybutadien, die bei Vorliegen überschüssigen Peroxides ohne Frage vorwiegend radikalischer Natur ist und hauptsächlich polaren Charakter tragen dürfte, falls Schwefel im Überschuß zugegen ist, ist sie nicht oder nur in beschränktem Umsatzbereich (Schwefel im Überschuß) gültig¹³.

2. Die Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels und ihre experimentelle Prüfung

Die vorstehend diskutierten Ergebnisse, vor allem die Symbasie zwischen der Geschwindigkeit der Schwefelabnahme und der Konstanten c in (1), wie sie in deren Abhängigkeit von den Versuchsparametern (Temperatur und Konzentration der Reaktanten) zum Ausdruck kommt, berechtigen zu einer theoretischen Behandlung der Verhältnisse. Nach allem dürfte das allgemeine Schema II die Grundlage für die Aufstellung kinetischer Ansätze abgeben¹⁴:

Schema II



Die Reaktanten A und B (in unserem Falle Schwefel und Kautschuk) reagieren mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 unter Bildung des Zwischenzustandes, C (hier die polysulfidischen Brückenbindungen). Die Zwischenstufe ihrerseits setzt sich mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 zu den End- oder Folgeprodukten, D , um (bei der Vulkanisation mit Sicherheit die zyklischen Thioäthereinheiten in den Polymerketten).

Das Schema II gestattet immer dann eine kinetische Durchrechnung, wenn die Reaktionsschritte 1 und 2 vollständig verlaufen und Prozesse erster Ordnung im Hinblick auf die Reaktionszeit sind. Sind sie aber unterschiedlicher Ordnung oder befolgt auch nur einer von ihnen ein Zeitgesetz mit gebrochenem Exponenten ≤ 1 , stößt die mathematische Behandlung von Schema II auf Schwierigkeiten.

Dazu ist folgendes zu sagen¹⁵:

a) Der 1. Schritt ist formal von zweiter Ordnung. Da aber die Konzentration der Struktureinheiten der Makromoleküle bei der Vulkanisation von großem Über-

schuß ist, sollte die Reaktion pseudo-erster Ordnung sein. Zumeist findet man aber Reaktionsordnungen < 1 für die Schwefelabnahme⁵. Indessen gibt es jedenfalls eine Vulkanisationsreaktion, bei der die Schwefelabnahme unter bestimmten Bedingungen des molaren Konzentrationsverhältnisses der entscheidenden Reaktanten das Zeitgesetz erster Ordnung in praktisch dem gesamten Umsatzbereich erfüllt, nämlich die durch Zn-Benzthiazolylmerkaptid (ZnMBT) beschleunigte Vulkanisation unter Zusatz von ZnO und fettsauren Zinksalzen¹⁶.

b) Zum 2. Reaktionsschritt sei bemerkt, daß bisher noch keine Vulkanisation bekannt wurde, bei der die Messung der Konzentrationsabnahme des S_p -Schwefels nach Durchschreiten des Maximums nicht ergeben hätte, daß das Zeitgesetz erster Ordnung befolgt wird¹¹.

c) Schema II verlangt, daß die Zwischenstufe vollständig in die End- oder Folgeprodukte übergeht. In unserem Beispiel der Vulkanisation ist das aber nicht der Fall; denn von den $(p+2)$ Schwefelatomen (Schema I), die die polysulfidische Bindung enthält, werden bei der Behandlung der Vulkanisate mittels LiAlH_4 nur p Atome gebunden und als HSH bestimmt. Indem wir uns aber bei der Berechnung so verhalten, als ob aller Schwefel der polysulfidischen Bindungen reagiert, berechnen wir zunächst die Funktion $(S_{p+2}) = f(t)$. Sie muß als eine Hilfsfunktion betrachtet werden, die der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ affin ist, so daß diese durch Multiplikation aller Koordinaten der Funktion $(S_{p+2}) = f(t)$ mit einem zu ermittelnden Faktor zu gewinnen sein wird¹⁷.

Wegen a) dürfen wir setzen

$$(5) \quad d(S_8)/dt = k_1(S_8)_0$$

und mit $(S_8)_0$ = Schwefelanfangskonzentration

$$(6) \quad (S_8) = (S_8)_0 e^{-k_1 t}.$$

Für die Zwischenstufe (S_{p+2}) gilt dann

$$d(S_{p+2})/dt = k_1(S_8) - k_2(S_{p+2})$$

und bei Einsetzen für (S_8) nach (2)

$$(7) \quad d(S_{p+2})/dt = (S_8)_0 e^{-k_1 t} - k_2(S_{p+2}).$$

Die Konzentration der Zwischenstufe S_{p+2} ist eine noch unbekannte Funktion, $z(t)$, der Zeit, die aber wegen b) nach erster Ordnung abreagiert. Daher gilt

$$(8) \quad (S_{p+2}) = z(t) e^{-k_2 t},$$

so daß bei Vereinigung von (7) und (8)

$$(9) \quad d(S_{p+2})/dt = k_1(S_8)_0 e^{-k_1 t} - k_2 z(t) e^{-k_2 t}.$$

¹³ W. SCHEELE und E. CEP, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 384.

¹⁴ Vgl. dazu auch A.A. FROST und R.G. PEARSON, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Weinheim 1964, S. 148 ff.

¹⁵ W. SCHEELE, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 211 (1966) 63.

¹⁶ W. SCHEELE und G. PETRY, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 572.

¹⁷ Zu den folgenden Ausführungen vgl. auch W. SCHEELE und B. ROENNEFART, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 646, sowie W. SCHEELE, *ebenda* 19 (1966) 10; W. SCHEELE und K.-H. HILLMER, *ebenda* 19 (1966) 77.

Durch Differenzieren von (8) erhält man

$$(10) \quad d(S_{p+2})/dt = z'(t) e^{-k_1 t} - k_2 z(t) e^{-k_1 t}$$

und daher aus (8) und (9) zunächst

$$z(t) = k_1 (S_8)_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C_1$$

und mit der Bedingung $t = 0$ und $z(t) = 0$

$$(11) \quad z(t) = \frac{k_1 (S_8)_0}{(k_2 - k_1)} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1].$$

Einsetzen von (11) in (8) liefert endlich

$$(12) \quad (S_{p+2}) = (S_8)_0 \frac{k_1}{(k_1 - k_2)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

In (12) ist k_1 die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Schwefelabnahme und $(S_8)_0$ die Schwefelanfangskonzentration. Die noch unbekannte Geschwindigkeitskonstante, k_2 , der S_{p+2} -Abbaureaktion erhält man aus den Koordinaten des S_{p+2} -Maximums bei Heranziehen des Differentialquotienten von (12). Man setzt $d(S_{p+2})/dt = 0$ und hat mit den dimensionslosen Größen $k_1 t = \tau$ und $k_2/k_1 = \omega$

$$(13) \quad k_1 t_{max} = \tau_{max} = 1/(\omega - 1) \ln \omega.$$

Gleichung (13) ist nur eine Funktion von ω , nämlich $1/(\omega - 1) \ln \omega = u(\omega)$, die Allgemeingültigkeit besitzt und sich bei Einsetzen verschiedener angenommener Werte für ω zeichnen läßt. Da nun die Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ und $(S_{p+2}) = f(t)$ gleiches τ_{max} haben, kann man in Kenntnis der experimentell ermittelten Werte für k_1 und t_{max} der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ das zugehörige ω aus der Kurve $1/(\omega - 1) \ln \omega = u(\omega)$ ablesen und k_2 nach

$$(14) \quad k_2 = \omega k_1$$

berechnen.

Damit sind alle Größen bekannt, um die Hilfsfunktion $(S_{p+2}) = f(t)$ nach (12) errechnen zu können. Sie erhebt sich selbstverständlich zu höheren Werten als die Funktion $(S_p) = \varphi(t)$; aber nach Voraussetzung muß bei Vulkanisation von 1,5-Polyenen für korrespondierende Werte der beiden Funktionen immer gelten

$$(S_p)/(S_{p+2}) = \varepsilon < 1$$

mit

$$(15) \quad \varepsilon = (S_p)_{max}/(S_{p+2})_{max} < 1.$$

Folglich erhält man für die Abhängigkeit des polysulfidisch gebundenen Schwefels von der Reaktionszeit

$$(16) \quad (S_p) = \varepsilon (S_{p+2}) = \varepsilon (S_8)_0 \frac{1}{(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}].$$

Für die Berechnung der Summe der End- oder Folgeprodukte, $\Sigma(FP) = \psi(t)$, gilt nach Schema II

$$(17) \quad d\Sigma(FP)/dt = k_2 (S_p)$$

und daher mit $(S_p) = \varphi(t)$ nach (16)

$$\Sigma(FP) = \varepsilon (S_8)_0 \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} \int (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt + C_2.$$

Integration und Eliminieren von C_2 mit der Bedingung $t = 0$ und $\Sigma(FP) = 0$ ergibt endlich

$$(18) \quad \Sigma(FP) = \varepsilon (S_8)_0 \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + 1 \right\}.$$

Bei Einsetzen für $t = \infty$ in (18) erhält man die Endkonzentration der Summe der End- oder Folgeprodukte,

$$(19) \quad [\Sigma(FP)]_{\infty} = \varepsilon (S_8)_0$$

Die Gleichungen (12), (16), (18) und (19) wurden am Beispiel der durch ZnMBT beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von ZnO und fettsauren Zinksalzen, von der nach Voraufgegangenem angenommen werden kann, daß sie die Bedingungen erfüllt, an die die entwickelte Kinetik geknüpft ist, in drei Versuchsreihen geprüft, nämlich

1. bei konstanter Zusammensetzung der Kautschukmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Versuchsreihe I),
2. bei konstantem ZnMBT-, ZnO und Zn-Stearat-Gehalt ($\vartheta = 120^\circ\text{C}$) und steigender Schwefelanfangskonzentration (Versuchsreihe II) und
3. bei konstanter Schwefelanfangskonzentration sowie konstantem Gehalt der Kautschukmischungen an ZnO und Zn-Myristat sowie steigendem Zusatz an ZnMBT ($\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Versuchsreihe III).

Die Abbildungen 3, 4 und 5, bei deren Betrachtung man die Verschiebung der Kurvenanfangspunkte längs der Abszisse beachte, zeigen die Versuchsergebnisse und Be-

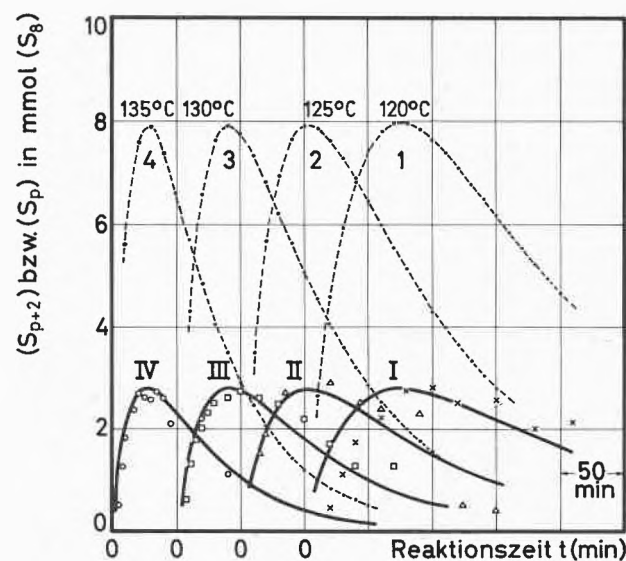


Abb. 3. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmerkaptid (ZnMBT) und Zinkstearat (Parameter: Temperatur)

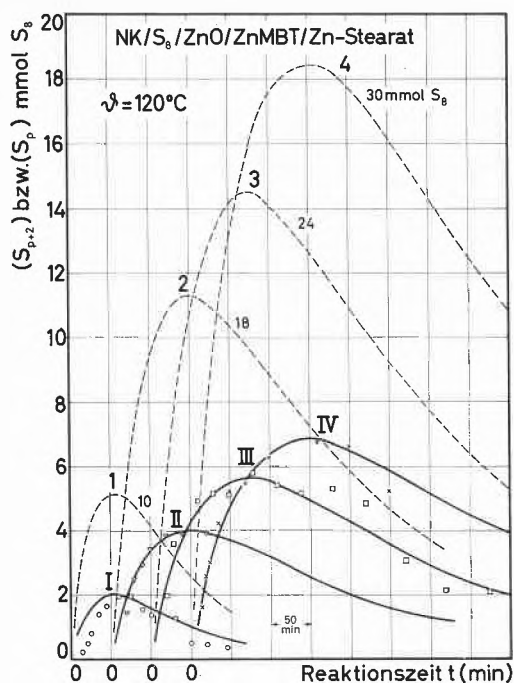


Abb. 4. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkstearat; $\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Parameter: Schwefelanfangskonzentration (10 bis 30 mmol S_8 /100 g NK)

rechnungen in graphischer Darstellung. In jedem Falle sind die mit arabischen Zahlen gekennzeichneten, durchbrochenen Kurvenzüge die nach Gleichung (12) berechneten Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und die mit römischen Zahlen versehenen, dick ausgezogenen Kurven die nach (16) unter Einsetzen des nach (15) ermittelten Wertes für ε errechneten Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$. Alle Diagramme lassen erkennen, daß die eingetragenen Punkte, die die experimentell gefundenen S_p -Gehalte markieren, mit hinreichender Genauigkeit auf die aus

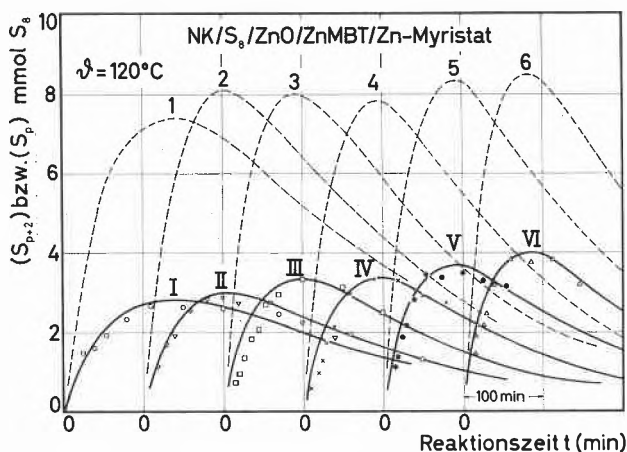


Abb. 5. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkmyristat; $\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Parameter: ZnMBT (2,1 bis 16,7 mmol ZnMBT/100 g NK)

der berechneten Funktion $(S_{p+2}) = f(t)$ abgeleiteten Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ fallen, so daß man von einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sprechen kann.

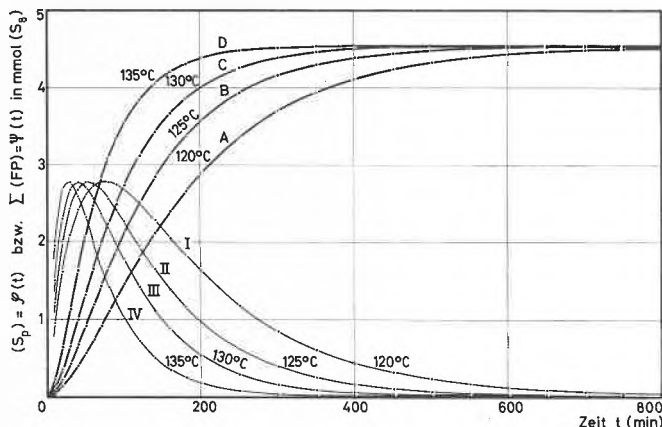


Abb. 6. Berechnete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ sowie die korrespondierenden Funktionen $\Sigma(FP) = \psi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkstearat (Parameter: Temperatur)

In Abb. 6 sind die berechneten Kurven I bis IV der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ von Abb. 3 zusammen mit den korrespondierenden und nach Gleichung (18) errechneten Funktionen $\Sigma(FP) = \psi(t)$, den Kurven A bis D, dargestellt. Letztere haben die zu erwartende S-Form mit ihren mit den S_p -Maxima zusammenfallenden Wendepunkten. Der von der Temperatur unabhängigen Höhe der S_p -Maxima entspricht die konstante Endkonzentration der End- oder Folgeprodukte, die von den Kurven A bis D angestrebt und eingestellt wird. Sie ist nach Gleichung (19) vom Betrage $\varepsilon \cdot (S_8)_0$.

Obwohl nun die entwickelte Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels richtig sein muß, möge dennoch auf einen Zusammenhang kurz aufmerksam gemacht werden, der als ein Beweis dafür gewertet werden kann. Ein solcher Hinweis ist wertvoll, da die experimentelle Nachprüfung der Kurven A bis D jedenfalls zur Zeit noch nicht möglich ist. Dazu sei auf die Gleichungen (1) und (17) zurückgegriffen. Danach muß für die Konzentration der End- oder Folgeprodukte gelten

$$(20) \quad \Sigma(FP) = k_2 \int (S_p) dt + C_3 = k_2 \int a t^b e^{-ct} dt + C_3.$$

Bei der hier in den Versuchsreihen I, II und III untersuchten Vulkanisation wurde für $b = 1$ gefunden, so daß

$$\Sigma(FP) = k_2 \int a t e^{-ct} dt + C_3$$

und

$$(21) \quad [\Sigma(FP)]_\infty = k_2 \int_0^\infty a t e^{-ct} dt = a/c^2.$$

Die Gleichung (21) läßt sich prüfen, da die Konstanten a und c leicht ermittelt werden können (siehe weiter oben). Dabei wurde in den drei Versuchsreihen ausge-

zeichnete Übereinstimmung zwischen der nach der kinetischen Theorie mit Gleichung (19) und der nach (21) berechneten Endkonzentration der End- oder Folgeprodukte gefunden. Darin darf man ohne Frage eine wesentliche Stütze der entwickelten kinetischen Theorie erblicken; denn man bedenke, daß (21) eine Gleichung ist, die an keinerlei theoretische Voraussetzungen oder Unterstellungen gebunden ist, vielmehr lediglich eine Formel darstellt, deren Anwendung die Erfahrung lehrt.

3. Zusammenfassung

Vorliegender Beitrag gibt eine gedrängte Zusammenfassung eines Vortrages, den der Autor am 8. Dezember 1966 im Kolloquium «Makromolekulare Chemie» des Institutes für Technische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, gehalten hat.

Es wurde gezeigt, daß die der Vulkanisation zugrunde liegende Reaktion des Schwefels mit 1,5-Polyenen ein komplexer Vorgang ist. Er führt in einem ersten Reak-

tionsschritt zur Bildung von Vernetzungsstellen mit der Konstitution eines Alkyl-alkenylpolysulfides. Unter Verlust des polysulfidisch gebundenen Anteiles des vorgelegten Schwefels gehen die Brückenbindungen in einem 2. Reaktionsschritt (Folgereaktion) im einfachsten Falle in disulfidische Vernetzungen, zyklische Thioäthereinheiten und möglicherweise noch weitere End- oder Folgeprodukte über. Für die Bildung und den Abbau des polysulfidisch gebundenen Schwefels wird eine kinetische Berechnung angestellt. Gleichungen werden entwickelt, die es erlauben, sowohl den Gehalt der Vulkanisate an polysulfidischem Schwefel als auch die Konzentration der Folgeprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu berechnen. Voraussetzung ist dabei, daß beide Reaktionsschritte das Zeitgesetz erster Ordnung befolgen. Sie wird von der durch Zn-Benzthiazolylmerkaptid beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von ZnO und fettsauren Zn-Salzen erfüllt. Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird gefunden.

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 Ausland angenommen*

Penta- und Hexa-*m*-xylylen*

Summary

The chromatographic separation of the product resulting from the reaction of sodium and tetraphenylethylene on *m*-xylylene dibromide led to the isolation of [2.2.2.2.2]-metacyclopheane (yield 5%) and [2.2.2.2.2.2] metacyclopheane (yield 3.5%). The structure of the new ring systems was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

Wir haben in einer früheren Arbeit¹ massenspektrometrisch nachgewiesen, daß das Rohprodukt einer Wurtz-Reaktion aus α,α' -Dibrom-*m*-xylol alle Metacyclopheane mit 2 bis 7 Xylyleneinheiten enthält. Nach der Isolierung von Tri-² und Tetra-*m*-xylylen¹ ist nun auch die Abtrennung von reinem Penta- und Hexa-*m*-xylylen ([2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2] Metacyclophean) gelungen. Damit liegt erstmals eine lückenlose Reihe homologer Metacyclopheane mit 2 bis 6 Untereinheiten vor.

Zur Herstellung der zwei neuen Ringsysteme wurde gemäß der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN³ α,α' -Dibrom-*m*-xylol, gelöst in Tetrahydrofuran, bei -80°C unter Stickstoff mit Tetraphenyl-äthylen-dinatrium umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchro-

matographisch aufgetrennt (Alox Camag, Akt. II, neutral). Eluieren mit *n*-Hexan liefert [2,2] Metacyclophean (25%), Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und [2,2,2,2] Metacyclophean¹ (> 5%). Anschließend können mit *n*-Hexan/Äthylacetat (200:1) [2,2,2,2,2] Metacyclophean (5%, Smp. $95-96^\circ$) und [2,2,2,2,2,2] Metacyclophean (3,5%, Smp. $128-129^\circ\text{C}$) abgetrennt werden. Die angenommenen Strukturen werden durch Elementaranalyse (für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}$ ber. 92,26, H 7,74%; gef. C 92,0, H 7,8% und für $\text{C}_{48}\text{H}_{48}$ ber. C 92,26, H 7,74%; gef. C 91,9, H 7,8%), NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekülonen bei m/e 520 bzw. m/e 624) bestätigt.

Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der von uns isolierten Metacyclopheane zeigt die erwarteten Gesetzmäßigkeiten. Die Schmelzpunkte der Verbindungen mit ungerader Zahl Xylyleneinheiten liegen tiefer als diejenigen der geradzahligen Reihe.

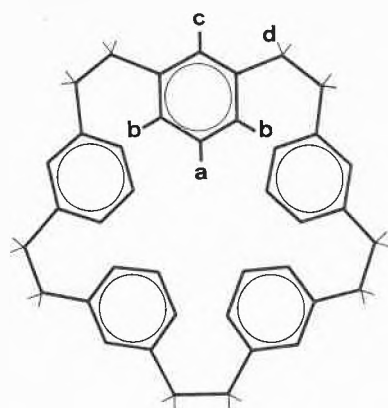
Die Veränderungen des räumlichen Aufbaus bei Vergrößerung des Ringsystems kommen in auffällender Weise im NMR-Spektrum zum Ausdruck (vgl. Tabelle 1). Wie schon früher bemerkt², ist die aliphatische C-C-Bindung des Tri-*m*-xylylens drehbar, so daß die aliphatischen *d*-Protonen (auch diejenigen aller höheren Ringe) als Singlett erscheinen, während sie beim starr gebauten [2,2] Metacyclophean als AA'BB'-Spektrum auftreten.

* Eingegangen am 23. März 1967.

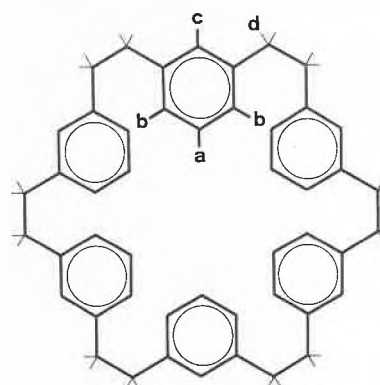
¹ K. BURRI und W. JENNY, *Chimia* 20 (1966) 403-4.

² W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 20 (1966) 436-7.

³ E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber.* 90 (1957) 543.



[2,2,2,2,2] Metacyclophan



[2,2,2,2,2,2] Metacyclophan

Tabelle 1. Protonenresonanzsignale von Metacyclophanen und linearen Metaxylylenen; Spektren aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p. p. m.)

	H _a	H _b	H _c	H _d	CH ₃
[2,2]	7,26	7,03	4,25	3,05/2,05 *	
[2,2,2]	7,07	6,87	6,14	2,77 **	
[2,2,2,2]	7,03	6,78	6,51	2,73 **	
[2,2,2,2,2]	7,15	6,95	6,72	2,77 **	
[2,2,2,2,2,2]	7,21	7,02	6,91	2,81 **	
Lineares Pentameres (I _A)	(7,13) ***	(6,99) ***	2,84 **		2,30
Lineares Hexameres (I _B)	(7,13) ***	(6,99) ***	2,84 **		2,30

* AA'BB'-Spektrum

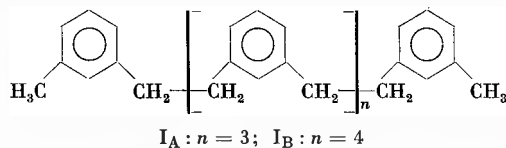
** Singlett

*** Schwerpunkte der Multiplette

Die H_a, H_b und H_c bilden bei allen fünf zyklischen Verbindungen ein AB₂X- bzw. AB₂C-Spektrum.

Der besondere Bau des [2,2] Metacyclophans dürfte dafür verantwortlich sein, daß die Signale der *c*-Protonen (8- und 16-Stellung) stark nach höherem Feld verschoben sind. Diese wahrscheinlich durch die magnetische Anisotropie des benachbarten Benzolrings bedingte ungewöhnliche Lage dieser Signale zeigt sich – allerdings in wesentlich geringerem Maße – auch bei den größeren Ringsystemen; der Effekt tritt jedoch mit zunehmender Ringgröße zurück und ist beim Hexa-*m*-xylylen kaum mehr nachzuweisen.

Die aromatischen Protonen aller vorliegenden Ringsysteme geben Anlaß zur Ausbildung eines AB₂X- bzw. AB₂C-Spektrums. Die für die Ringverbindungen typischen AB₂C-Spektren sind weder bei *m*-Xylol noch bei den unten beschriebenen linearen Metaxylylenen I_A und I_B zu beobachten.



Zur Isolierung der linearen Metaxylylene I_A und I_B führten wir die Wurtz-Reaktion nach der Variante von

BAKER, McOMIE und NORMAN⁴ aus, setzten aber kein Brombenzol zu. Dadurch wird die Geschwindigkeit der Reaktion so weit herabgesetzt, daß die Konkurrenzreaktion, nämlich die reduktive Eliminierung von Brom, bereits deutlich in Erscheinung tritt. Es bilden sich dann neben [2,2] Metacyclophan hauptsächlich offenkettige Verbindungen (I).

Um diese rein darzustellen, chromatographiert man das Rohprodukt zunächst an Alox (Akt. I), eluiert [2,2] Metacyclophan mit Cyclohexan, darauf mit Cyclohexan/Äthylacetat (100:1) ein Gemisch, das zum großen Teil aus den Verbindungen I_A und I_B besteht. Hieraus gewinnt man I_A (0,35%, Smp. 82,5–83°) und I_B (0,45%, Smp. 92–93°) durch Chromatographie an Alox (Akt. II) mit *n*-Hexan als Eluiermittel.

Elementaranalyse (für C₄₀H₄₂ ber. C 91,9 H 8,1%; gef. C 92,2 H 8,2% und für C₄₈H₅₀ ber. C 91,96 H 8,04%; gef. C 92,2 H 8,1%), NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekülionen bei *m/e* 522 bzw. *m/e* 626) lassen die angenommenen Strukturen I_A und I_B als gesichert erscheinen.

In den Massenspektren aller zyklischen und auch der beiden linearen Metaxylylene beobachten wir neben den intensiven Molekül-Ionen Fragment-Ionen der Massenzahl $M - (91 + n \cdot 104)$, $M - (105 + n \cdot 104)$ und $M - (119 + n \cdot 104)$, $n = 0, 1, 2 \dots$. Diese Fragmentierung war für die linearen Metaxylylene zu erwarten. Für die Zyklen ist sie nur unter der Annahme zu erklären, daß während oder unmittelbar nach der Spaltung der aliphatischen C–C-Bindung eine Wasserstoffumlagerung stattfindet; d.h. ein benzylartiges Radikal wird durch intramolekulare Aufnahme eines H-Atoms abgesättigt. Dadurch werden analoge Verhältnisse wie bei den linearen Metaxylylenen geschaffen.

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

W. JENNY und K. BURRI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

⁴ J. Chem. Soc. 1951, 1114.

Effet de la température sur l'efficacité de la séparation chromatographique de certaines paires de terres rares*

Summary

The ratios of the stability constants of the EDTA and HEDTA complexes of the rare earths have been established for several pairs of these elements. At 25°, the pair Eu-Gd cannot be satisfactorily separated on ion exchangers by means of EDTA as eluant; the separation is easy at 75°.

At room temperature, the stability of the HEDTA complex of yttrium is almost the same as that of neodymium but differs markedly from that of samarium; at 70°, the situation is just inverted. Elution at 50° may provide the best conditions for obtaining pure yttrium using HEDTA as an eluant.

Pour la séparation des terres cériques par chromatographie sur échangeurs d'ions, on utilise comme éluant des sels d'ammonium de l'acide éthylènediamine-tétracétique (= EDTA)¹ ou de l'acide hydroxyéthyl-éthylènediamine-triacétique (= HEDTA)². Dans le premier cas, on doit utiliser une barrière d'ions métallique (Cu⁺⁺³, Cu⁺⁺/H⁺⁺⁴ ou Zn⁺⁺⁵), dans le second, on peut employer une barrière d'ions hydrogène, l'acide HEDTA étant assez soluble dans l'eau.

Avec EDTA on obtient, à température ordinaire, une bonne séparation de tous les éléments des terres rares, à l'exception de la paire Eu-Gd. Le complexant HEDTA permet seulement de séparer les terres cériques, jusqu'au néodyme y compris, ainsi que les éléments Er à Lu. Les terres moyennes (Sm à Ho) ne sont pas séparées. L'yttrium se mélange au néodyme lorsqu'on effectue l'élution à température ordinaire.

Pour établir l'influence de la température, nous avons déterminé les facteurs de séparation, pour plusieurs paires de terres rares, par la méthode de l'analyse frontale directe⁶; ce facteur de séparation est pratiquement identique au rapport des constantes de stabilité des deux complexes, qu'on exprime plus commodément par le $\Delta \log K$. Les tableaux 1 et 2 donnent les résultats.

En ce qui concerne les complexes EDTA, les $\Delta \log K$ sont pratiquement identiques à chaud et à froid pour les paires Nd-Pr, Sm-Nd, Eu-Sm et Dy-Gd; il est considérablement plus grand à 75° qu'à 25° pour la paire Gd-Eu. On peut en conclure que l'élévation de la température provoque une augmentation relativement plus

Tableau 1. Rapport des constantes de stabilité de complexes (EDTA)-terres rares

Paire	$\Delta \log K$ à 75°	$\Delta \log K$ à 25°	
		a)	b)
Nd-Pr	0,24 ± 0,09	0,24 ± 0,09	0,21 ± 0,05
Sm-Nd	0,54 ± 0,03	0,53 ± 0,03	0,53 ± 0,06
Eu-Sm	0,21 ± 0,09	0,21 ± 0,09	0,21 ± 0,10
Gd-Eu	0,15	0,04	0,02 ± 0,03
Dy-Gd	0,98 ± 0,10	0,97 ± 0,10	0,93 ± 0,07

Valeurs à 25°: a) nos déterminations;

b) selon SCHWARZENBACH, GUT et ANDEREGG⁷

Tableau 2. Rapport des constantes de stabilité des complexes (HEDTA)-terres rares

Paire	$\Delta \log K$ à 70°	$\Delta \log K$ à 25°
Sm-Nd	0,40 ± 0,06	0,39 ± 0,06
Y-Nd	0,36 ± 0,06	0
Sm-Y	0,04	0,39

grande des constantes de stabilité des terres yttriques par rapport à celle des terres cériques, donc une accentuation de la discontinuité entre terres cériques et terres yttriques («Gadolinite»⁸). A chaud, la séparation entre les éléments Sm-Eu-Gd devient pratiquement aussi bonne que celle entre Pr et Nd à froid; ce fait est très intéressant tant pour l'analyse de mélange de terres rares⁹ que pour la séparation préparative¹⁰.

Le tableau 2 montre que lors de l'élution avec HEDTA, le mélange néodyme + yttrium se sépare facilement du samarium à la température ordinaire; à 70°, l'yttrium est facilement éliminé du néodyme, mais il ne se laisse pratiquement plus séparer du samarium. En interpolant, on peut admettre qu'à 50° environ, l'yttrium doit se séparer assez facilement tant du néodyme que du samarium.

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le Fonds National Suisse de la recherche scientifique que nous remercions très sincèrement pour son aide précieuse.

G. BRUNISHOLZ et R. ROULET

Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université, Lausanne

* Reçu le 13 avril 1967.

¹ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL et E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 612.

² F. H. SPEDDING, J. E. POWELL et E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 34.

³ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL et E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2557.

⁴ J. K. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1957, 978.

⁵ P. KRUMHOLZ et al., *Proceedings on the 2nd U.N. International Conference of Atomic Energy*, Band 28, S. 184.

⁶ M. RANDIN et G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2107.

⁷ G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

⁸ G. SCHWARZENBACH und R. GUT, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1589.

⁹ G. BRUNISHOLZ et J. P. QUINCHE, *Chimia* 14 (1960) 343; G. BRUNISHOLZ et R. MORET, *Chimia* 15 (1961) 313.

¹⁰ R. ROULET, thèse de doctorat, Lausanne 1966.

Chemie-Dissertationen 1966

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

- BÉRINGER MONIQUE: *Über Schwefel als Heteroatom in aromatischen Systemen: Liganden aus der Isothiazol- und Thiazolreihe* (H. ERLÉNMEYER *).
- MEFFERT ALFRED: *Zur Kenntnis der Titan(IV)- und Vanadium(V)-Peroxo-komplexe* (S. FALLAB *).
- STEINLE DOROTHEE: *Kinetik und Mechanismus einer Oxydation mit Vanadium(V) in saurer Lösung* (S. FALLAB *).
- VASS LASZLO: *Modellstudien zum biologischen Flavin-Eisen-Elektronentransfer* (H. ERLÉNMEYER *).

Institut für organische Chemie

- BRANDT ROGER: 1) *Alloglaucotoxinogenin, Strukturbestimmung.* – 2) *Die Cardenolide von Antiaris toxicaria Lesch, Identifizierung von «Bogorosid» mit Convallosid sowie Isolierung und Partialsynthese von Glucoperiporhamnosid* (T. REICHSTEIN *).
- BRAUN ANDRÉ: *Die beschleunigte Elimination und Fragmentierung bei substituierten γ -Chlor-propylaminen* (C. GROB *).
- EPPEMBERGER URS: *Stapelogenin, vermutliche Struktur* (T. REICHSTEIN *).
- GERLE OTTO: *Zur Kenntnis der Amino-Acylierungsreaktion an Alkyl-substituierten Säurehydraziden* (M. BRENNER *).
- HECKENDORN ROLAND: *Synthese von Steroid-Oxetanen* (CH. TAMM *).
- JAEGGI KURT: *Die Glykoside der Wurzeln von Asclepias swynnetonii S. Moore* (T. REICHSTEIN *).
- KAFFENBERGER THILO: *Über die Natur des frangomeren Effektes* (C. GROB *).
- KOVACS SANDOR: *Über den Aminosäuregehalt der extraembryonalen Flüssigkeiten während den ersten 15 Tagen der Hühner-Embryogenese* (M. BRENNER *).
- ROTHWEILER WERNER: *Über die Konstitution des Antibioticums Phomin* (CH. TAMM *).
- SAUER HORST HEINZ: *Die Glykoside der Samen von Dregea volubilis (L.) Benth ex Hock* (T. REICHSTEIN *).

Institut für Farbenchemie

- NAIR GOPINATH R.: *Beitrag zur Kenntnis der Äthylenazofarbstoffe* (R. WIZINGER *).

Physiologisch-Chemisches Institut

- LINDER LILLY: *Beeinflussung der Vitamin B₆-abhängigen Dehydrierung der Stearinsäure durch Insulin* (K. BERNHARD *).

Pharmazeutisches Institut

- TSCHAN DIETRICH: *Beitrag zur komplexometrischen Bestimmung von Barbitursäuren* (K. LEUPIN *).
- VAZ ANTHONY X.: *Die Glykoside der Blätter von Isoplexis (Digitalis) canariensis (L.) G. Don* (K. MEYER *).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- GERBER HANS: *Polarographische Untersuchungen an elektrochemischen Membransystemen* (F. HÜGLI *).
- GYGAX HANS RUDOLF: *Chronoamperometrische Untersuchungen von Metallsystemen mit einer Meßzelle vom Kammertyp* (K. HUBER *).
- WAMPETICH MATTHIAS: *Über die Oxydation von Manganoxid* (W. FEITKNECHT *).

* Dissertationsleiter

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

- ARN HEINRICH: *Neue Methoden zur Trennung der Chlorophylle und Beiträge zur Kenntnis des Protochlorophylls* (E. C. GROB *).
- CSUPOR LASZLO: *Beiträge zur Kenntnis des Terpenstoffwechsels in den Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung des Squalens und Phytols* (E. C. GROB *).
- RUFENER JACQUES: *Der Einfluß der Glukose auf Wachstum, Assimilation und Chloroplastenultrastruktur bei Spirodela Oligorrhiza* (E. C. GROB *).
- STAUFFER HANS PETER: *Untersuchungen zur Isolierung von Haptoglobin aus humanen Plasmaproteinfractionen* (H. NITSCHMANN *).

Medizinisch-Chemisches Institut

- BAGGIOLINI MARCO: *Der Stoffwechsel von Imipramin und seiner Metaboliten bei der Ratte* (H. AEBI und M. BICKEL *).
- JACOT-GUILLARMOUD HUBERT: *Les macroglobulines sériques et leurs subunités* (H. C. ISLIKER *).
- ROHRER GERHARD: *Myeloperoxidase aus menschlichen Leukozyten* (H. AEBI und J. P. VON WARTBURG *).
- WEBER HANS: *Vergleichende Untersuchungen über die Differential-Diagnose benignen und malignen Ergüsse durch Bestimmung der Lactatdehydrogenase, der Lactatdehydrogenase-Isoenzyme und der β -Glucuronidase* (R. RICHTERICH *).

Pharmazeutisches Institut

- GIEZENDANNER PETER: *Analytische Untersuchungen bei Kunststoffbehältern für Infusionslösungen* (H. MÜHLEMANN *).
- MOSER CHARLES: *Die Alkaloide von Genista hystrix Lge.* (E. STEINEGGER *).
- PETERS KLAUS HEINRICH: *Untersuchung von Rhizoma Tormentillae unter besonderer Berücksichtigung von Tormentosid sowie dessen Verbreitung in Rosaceen* (E. STEINEGGER *).
- SPILLMANN PETER: *Kreuzungsversuche mit Datura-Röntgenmutanten; Versuche mit Gibberellinsäure an Zwergmutanten* (E. STEINEGGER *).
- WIEDEMANN RENATE: *Errichtung einer Kallus-Gewebekultur von Laburnum alpinum und Untersuchung auf Alkaloidbildung* (E. STEINEGGER *).

Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

- BRÜNISHOLZ JEAN-MARC: *Sur certains dérivés diméthoxylés d'une indéno-morphanthridone, d'une indéno-acridone et de la transfluorénaphène-dione* (L. CHARDONNENS *).
- DOUSSE ROLAND: *Sur l'acylation des dérivés mono-méthylés du fluorène* (L. CHARDONNENS *).

Institut de chimie organique

- BLUM ROGER: *Mills-Nixon-Effekt und Hyperkonjugation: Eine spektrophotometrische Untersuchung* (E. GIOVANNINI *).

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique

- KHALIL FAKHR EDDIN: *Etude analytique et dosage du chloramphenicol, de ses produits d'hydrolyse et d'oxydation. – Applications aux produits pharmaceutiques et à la conservation de la volaille* (D. MONNIER et W. HÆRDI *).
- MARTIN EDOUARD: *Dosage de traces et de submicrotraces de manganèse par polarographie inverse* (D. MONNIER et W. HÆRDI *).
- VOLDET PIA: *Activation neutronique et spectrométrie gamma des isotopes à très courte période appliquée au dosage non destructif du fluor* (D. MONNIER et W. HÆRDI *).

Laboratoire de chimie physique

- ALBERT ALBAN: *Contribution à l'étude de la formation du benzonitrile par action de l'oxychlorure de phosphore sur le benzamide* (B. SUSZ *).
- GÖHRING JOHN-R.: *Contribution à l'étude de la transposition de Fries* (B. SUSZ *).
- OULEVEY GEORGES: *Recherches sur les ions acylium dans divers composés d'addition benzoïques et mésoïques d'acides de Lewis* (B. SUSZ *).
- ROSSETTI GIUSEPPE-PLINIO: *Contribution à l'étude de composés formés par $ZnCl_2$ et $TiCl_4$ avec des dérivés parasubstitués de l'acétophénone* (B. SUSZ *).

Laboratoire de chimie et d'électrochimie technique

- GEISER GEORGES: *Contribution à l'étude de la synthèse directe des méthylchlorosilanes* (R. MONNIER *).

Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale

- FLISZAR SANDOR: *Sur la pigmentogénèse chez *Penicillium phoeniceum* v. *Beyma* et sur la biosynthèse de la phénicine* (TH. POSTERNAK *).
- KAUFMANN-BOETSCH BRIGITTE: *Sur la biosynthèse du méso-inositol et du scyllitol chez le Rat. Sur l'action estératique de la callicréine* (TH. POSTERNAK *).

Université de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

- BÔLE PIERRE-ANDRÉ: *Contribution à l'étude de systèmes de solubilité comportant des sels de potassium, magnésium et calcium* (G. BRUNISHOLZ *).
- ROULET RAYMOND: *Sur la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions* (G. BRUNISHOLZ *).

Laboratoire de chimie organique

- DUC LAURENT: *De l'hydrolyse acide des dérivés γ de l'acide valérique* (H. DAHN *).
- GARBARINO JUAN A.: *Sur la stéréochimie de l'hydrogénolyse benzylique de la liaison C-N* (H. DAHN *).
- TEMLER JAN: *Contribution à l'étude de l'effet transannulaire* (H. DAHN *).
- WYSS PIERRE: *Essais d'échange de l'oxygène des composés nitroso* (H. DAHN *).

Institut de biochimie
en collaboration avec l'Institut Suisse de recherches
expérimentales sur le Cancer

- HORISBERGER MICHEL: *Etude cytologique de cultures de tissu rein de souris Snell naines et normales, et réponse à l'infection par le virus PR8* (H. ISLIKER *).
- SCHAEER JEAN-CLAUDE: *Remplacement des protéines sériques dans les milieux de culture cellulaire par des substances chimiquement définies* (H. ISLIKER *).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

- BOUSTANY KAMEL S.: *Etude de la synthèse et des propriétés de quelques composés organiques du titane* (A. JACOT-GUILLARMOD *).
- FERNANDEZ-GARCIA JOSÉ G.: *Thermodynamique des mélanges binaires. Chaleur de mélange de n-alcanes ainsi que des isomères de l'hexane et des hexènes* (CH. G. BOISSONNAS *).

Universität Zürich

Organisch-Chemisches Institut

- BÜHLER HERMANN M.: *Synthese von 3-Oxo-pyrrolidinen und Pyrrolizidinen* (M. VISCONTINI).
- FUMAGALLI SILVIO E.: *Nucleophile Additionen an Benzochinone mit besonderer Berücksichtigung von enolisierbaren Systemen und Heterocyclen* (C. H. EUGSTER *).
- GÖTH HEINZ: *Photoreaktionen von N-heterocyclen, Enaminen und Arylketonen* (H. SCHMID *).
- HYMON JOANNES R.: *Abbau von Strychnin zu Wieland-Gumlichaldehyd* (H. SCHMID *).
- KERN HEINRICH: *Versuche zur Aufklärung der absoluten Konfiguration von Carotinoiden* (C. H. EUGSTER *).
- PARIKH INDUKUMAR: *Beitrag zur Strukturaufklärung des Neobetandins und Versuche zur Totalsynthese von Neobetandin und Betandin* (A. DREIDING *).
- REINER ROLAND: *Zur Struktur von Muscazon einer neuartigen Aminosäure aus *Amanita muscaria* L.* (C. H. EUGSTER *).
- WETH ERNST: *Thermische Umlagerungen in Alkoxy- und Allyloxy-Cycloheptatrienen* (A. DREIDING *).

Physikalisch-Chemisches Institut

- KERN HANS FERDINAND: *Trennfaktoren und Isotopieeffekte in der Gegenstromelektrolyse* (K. CLUSIUS *).
- MEIER WERNER: *Azeotrope Rektifikation von NO/CH_3 zur Anreicherung der Isotope ^{12}C , ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O – Der Einfluß unterschiedlicher Trägheitsmomente auf die Thermodiffusion von $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$ und $D^{37}Cl$* (K. CLUSIUS *).
- OTTERBEIN KARL: *Das Erstarrungsdiagramm des Systems CH_3/NO und die Molwärmen von CH_3/NO -Mischungen zwischen $60^\circ K$ und $115^\circ K$* (K. CLUSIUS *).
- ZONDLER PAUL: *Der Einfluß der Trägheitsmomente auf den Thermodiffusionsfaktor im System Argon-Sauerstoff* (K. CLUSIUS *).

Biochemisches Institut

- HATZ CHRISTIAN: *Isolierung und Eigenschaften der Fructose-Diphosphat-Aldolase aus *Pisum sativum** (F. LEUTHARDT und H. WANNER *).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

- MARX GAUDENZ: *Metallkomplexe des 1,3,5-Triaminocyclohexans und des 1,3-Diaminocyclohexans* (G. SCHWARZENBACH *).
- PETER JÜRIG: *Komplexbildungsreaktionen mit 2-Merkaptoäthanol* (G. SCHWARZENBACH *).
- SCHIEDERGER HANS ADRIAN: *Die Öffnung des Chelat-4-Ringes von Tetramin-carbonato-kobalt (III)-komplexen* (G. SCHWARZENBACH *).
- TSCHUDIN HEINRICH: *Zur Darstellung von Amidinkomplexen ausgehend von Metallcarbamaten* (W. SCHNEIDER *).

Laboratorium für organische Chemie

- BOZZATO GIULIANO: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen α , β -ungesättigter Ketone* (O. JEGGER *).
- BROGER EMIL A.: *Beiträge zur Synthese der Prostaglandine* (E. HARDEGGER *).
- FELNER-CABOGA IVO: *Darstellung von Zwischenprodukten zur Synthese von Corrin-Komplexen* (A. ESCHENMOSER *).
- FRACHEBOUD MICHEL: *Etudes sur le comportement du cycle propanique de certains dérivés du cycloarténol* (D. ARIGONI *).
- GOEGGEL HUGO: *Zum mevalonoiden Ursprung von Indolalkaloiden* (D. ARIGONI *).
- GRUNDER HANS TH.: *Anwendung der Valenzstrukturmethode auf geladene π -Elektronensysteme* (E. HEILBRONNER *).

- HAGEN REMON: *Zur Photochemie des Guaj-azulens und seiner Sulfosäuren* (E. HEILBRONNER *).
- HÜPPI GERHARD: *Die Beeinflussung der photochemischen Umsetzung von gesättigten Ketonen durch α -Substituenten* (O. JEGGER *).
- KÄGI DIETER: *Beitrag zur Photochemie gekreuzt konjugierter Dienone* (O. JEGGER *).
- KAISER AUGUST: *Zur Reaktionskinetik der Oxydoreduktasen* (V. PRELOG *).
- MÜLLER PAUL: *Versuche zur Totalsynthese der Prostaglandine* (E. HARDEGGER *).
- NÄF FERDINAND: *Versuche zur Synthese der Prostaglandine* (E. HARDEGGER *).
- POEL DIRK E.: *Zur Photochemie des 3,19-Dioxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -androstens* (O. JEGGER *).
- SABOZ JÜRGA.: *Zur Photochemie gesättigter und ungesättigter Epoxyketone* (O. JEGGER *).
- SCARTAZZINI RICARDO: *Gascardinsäure, ein Sester-terpen* (D. ARIGONI *).
- SEILER PETER E.: *Photochemische Untersuchungen an monosubstituierten Benzotrifluoriden* (E. HEILBRONNER *).
- STRAUB PETER A.: *Über die programmgesteuerte Berechnung der Elektronenspektren von π -Elektronensystemen nach dem MIM-Verfahren* (E. HEILBRONNER *).
- STRICKLER PETER: *Röntgenstrukturanalyse von zwei Cyclohexan-Derivaten* (J. D. DUNITZ *).
- WEBER JEAN-PIERRE: *Polarisation des Transitions Electroniques dans des Systèmes d'Electrons π Non-alternants ou Non-benzenoides* (E. HEILBRONNER *).

Laboratorium für physikalische Chemie

- HUBER JULIUS ROBERT: *Untersuchung der Photochromie des 1,3,6',8'-Tetramethyl-Dehydrodianthron mit Blitzlichtphotolyse* (Hs. H. GÜNTHER *).
- MEYER ROLF: *Das Schwingungsspektrum von 2-Chlorpropen-(1,3) d_2 als Normalkoordinaten und als Torsions-Vibrations-Problem* (Hs. H. GÜNTHER *).
- RIST GÜNTHER: *Untersuchung von elektrischen Feldern in organischen Einkristallen durch Einbau von ebenen paramagnetischen Metallkomplexen* (Hs. H. GÜNTHER *).

Technisch-Chemisches Laboratorium

- ABD EL-DAYEM ADEL: *Investigations on the Displacement of Filtrate from Filter Cakes* (A. GUYER *).
- BLATTNER FREDDY: *Über den Stoffaustausch auf Schlitzböden* (A. GUYER *).
- LAUTERBACH ARMIN: *Zur selektiven Herstellung der Methyamine durch katalytische Aminierung von Methanol* (A. GUYER *).
- LOHS WOLFGANG: *Über das Herstellen von Aerosolen und die Abscheidung von Feinststäuben in Sprühwäschern* (A. GUYER *).
- CAVENG PETER: *Beitrag zur Kenntnis der intermediären Zwischenprodukte bei der nucleophilen aromatischen Substitution nach dem bimolekularen Mechanismus* (H. ZOLLINGER *).
- DIETSCHI HANS-GEORG: *Assoziation amorpher Polypropylene* (H.-G. ELIAS *).
- FERRINI BRUNO: *Beitrag zur Kenntnis der Färbemechanismen von anionischen Azofarbstoffen auf Wolle und Polyamiden* (H. ZOLLINGER *).
- GRETH ERICH: *Synthese und Eigenschaften von monomeren und polymeren Triazinverbindungen* (H.-G. ELIAS *).
- GLUTZ BERNHARD: *Untersuchungen über die Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff* (H. ZOLLINGER *).
- HOSSAMEL-DIN SAMIR: *Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren* (H. HOPFF *).
- KAUPP GÜNTHER: *Beitrag zur Kenntnis der Polyvinyläther* (H. HOPFF *).

- KERSZTES IMRE: *Über die aromatischen Ketosäurevinylester und ihre Polymerisation* (H. HOPFF *).
- KOVACEVIC-KOSTIC OVANKA: *Chinophtalone der Naphtalinintetracarbonsäure-Reihe* (H. HOPFF *).
- KREIENBÜHL PAUL: *Zur Rolle der π - und σ -Komplexe in der elektrophilen aromatischen Substitution* (H. ZOLLINGER *).
- LAUTERBACH HORST: *Zur technischen Synthese von Diocetylphthalat* (H.-G. ELIAS *).
- RUDOLF HANS ULRICH: *Untersuchungen über die Vernetzung von Baumwolle mit symmetrischen bifunktionellen Azobenzolderivaten* (H. ZOLLINGER *).
- VON RÜTTE RICHARD: *Reaktionen mit 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure* (H. HOPFF *).
- RYN PAUL: *Hydrolyse und Alkoholyse von Reaktivfarbstoffen* (H. ZOLLINGER *).
- SAUR WOLFGANG: *Untersuchungen über die Vernetzung von Baumwolle mit Disulfidderivaten* (H. ZOLLINGER *).
- WEISZ PAUL BURG: *Sorption-Diffusion in Porous Solids and the Dyeing Process* (H. ZOLLINGER *).

Laboratorium für Biochemie

- MÜLLER KLAUS: *Über die Chinon-Heterotrophie von Fusiformis nigrescens* (C. MARTIUS *).
- SCHNORF ULRICH: *Der Einfluß von Substituenten auf Redoxpotential und Wuchsstoffeigenschaften von Chinonen* (C. MARTIUS *).
- SPOHR GEORG BERNHARD: *Über den Einfluß des Schilddrüsenhormones auf die Bildung von Vitamin K₂(20) im Tierkörper* (C. MARTIUS *).

Agrikulturchemisches Institut

- HRAZDINA GÉZA: *Über die Isolierung und Charakterisierung einer Xylanase aus einem Cellulosepräparat des Handels* (H. NEUKOM *).
- ORŠANIĆ BOŽO: *Untersuchungen über die Proanthocyanidine im Bier* (H. NEUKOM *).

Institut für Tierernährung

- FURRER OTTO J.: *Über die stoffliche und energetische Wirkung einiger Rohfaserkomponenten beim Kaninchen* (E. CRASEMANN *).
- HUBER HEINRICH: *Untersuchungen über die Wirkung erhöhter Fluoraufnahmen auf Gesundheit und Leistung von Milchvieh* (A. SCHÜRCH *).
- SENSHU TATSUDO: *Untersuchungen in vitro über die Proteinsynthese durch Pansenmikroorganismen* (E. CRASEMANN *).

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe

- SZEKERES FERENZ: *Einfluß der Kaltverformung auf das Aushärtungsverhalten von AlMgSi-Legierungen* (E. BRANDENBERGER *).

Pharmazeutisches Institut

- FLÜTSCH JAKOB: *Synthese einiger 4-H-Oxadiazin-1,3,4-Derivate* (J. BÜCHI *).
- FRESEN JOHAN ANTOINE: *Einige Anwendungen der Dünnschichtchromatographie in der Arzneimittelpfprüfung* (X. PERLIA *).
- KOELZER PAUL: *Physikalisch-chemische Eigenschaften und antimikrobielle Wirksamkeit homologer aliphatischer Amine* (J. BÜCHI *).
- MEYER PAUL OTTO: *Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirkung in der Tetracain-Reihe* (J. BÜCHI *).
- PREISWERK MARTIN ANDREAS: *Synthese und physikalisch-chemische Eigenschaften von 2-Alkoxy-cinchoninsäuren und ihren Äthylestern* (J. BÜCHI *).

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dozent Dr. GEORG BIEDERMANN von der Königlichen Technischen Hochschule in Stockholm wurde ein Gastlehrauftrag für «Chemie wässriger Lösungen» erteilt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. techn. ALWIN L. PRABUCKI hat sich auf Beginn des Sommersemesters 1967 an der Abteilung für Landwirtschaft für das Gebiet «Chemische Aspekte der tierischen Produktion» habilitiert.

Neuer Direktor der Versuchsanstalt Liebefeld. Der Bundesrat hat mit Amtsantritt am 1. Januar 1968 Dr. BERNARD-HENRI BLANC, bisher Vizedirektor des waadtländischen Milchverbandes und Privatdozent für Biochemie der Ernährung am biochemischen Institut der Universität Lausanne, zum Direktor der Eidgenössischen Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern, gewählt.

Ehrung. Die New York Heart Association hat den zur Erinnerung an den großen Nierenphysiologen HOMER W. SMITH gestifteten Preis für 1967 dem Basler Professor der Physiologie, Dr. HEINRICH WIRZ, Leiter der pharmakologischen Abteilung und stellvertretender Direktor der J.R. Geigy AG, Basel, zuerkannt. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung der bahnbrechenden Untersuchungen über die Gültigkeit des Gegenstromprinzips im Nierenmark als Grundlage der Harnkonzentrierung.

Sandoz AG. Als neues Mitglied des Verwaltungsrates wurde Prof. Dr. HANS HUBER, Ordinarius für Staatsrecht an der Universität Bern, gewählt.

† *J. Heyrovsky.* Im Alter von 77 Jahren ist in Prag Professor JAROSLAV HEYROVSKY gestorben, der 1939 für seine Erfindung des Polarographen den Nobelpreis erhalten hat.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. Mai: Dr. H. J. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Mechanochemische Modelle der Muskelfunktion. – 8. Juni: Prof. Dr. H. MARTIN (Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Kiel), Eigentliche und uneigentliche Lösungsreaktionen.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Mai: Prof. Dr. C. E. SCHILDKNECHT (Gettysburg College, Gettysburg, USA), Stereoregular Polymers. – 26. Mai: Prof. Dr. C. H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Wirkstoffe aus Fliegenpilzen. – 1. Juni: Prof. Dr. M. A. PORAI-KOSHITS (Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of USSR, Moskau), Some Aspects of Crystal Chemistry of Coordination and Binary Inorganic Compounds. – 16. Juni: Prof. Dr. R. SIGNER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Zwischenmolekulare Kräfte organischer Verbindungen (jeweils 17.15 Uhr).

Chemische Gesellschaft Zürich. 31. Mai: Prof. Dr. M. A. PORAI-KOSHITS (Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of USSR, Moskau), Some Aspects of Crystal Chemistry of Coordination and Binary Inorganic Compounds. – 7. Juni: Paul-Karrer-Vorlesung.

Photographisches Kolloquium der ETH. 1. Juni: H. GERNSHEIM (Castagnola), Die Geschichte der Photographie. – 15. Juni: Festkolloquium zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. H. AMMANN, 16.15 Uhr; Anmeldung erbeten. Dr. E. RÜST (Russikon), Photographische Strichplatte. Dr. J. POURADIER (Kodak-Pathé S.A., Vincennes), Hydrates de carbone dans la gélatine. Prof. Dr. E. SCHUMACHER (CIBA Photochemie AG, Fribourg), Löslichkeit der Silberhalogenide und ihr Einfluß auf das Kornwachstum.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 17. Mai: Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Hétérosides cardiaques, armes de défense chez les insectes. – 7. Juni: Prof. Dr. P. LERCH (Université de Lausanne), Sur la constitution des hydroxylapatites de calcium et leur réaction de synthèse (jeweils 17.30 Uhr).

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich. 24. Mai: Prof. Dr. C. E. SCHILDKNECHT (Gettysburg College, Pennsylvania, USA), Advances in Vinyl-Type Polymerizations. – 8. Juni: Professor K. J. IVIN (The Queen's University of Belfast, England), Equilibrium Polymerization.

Informationstagung über die neuen Vorschriften bezüglich des Transportes von radioaktiven Stoffen. Am 1. April 1967 sind die neuen Vorschriften über den Eisenbahntransport von radioaktiven Stoffen in Kraft getreten. Entsprechend wurden auch die Bestimmungen für den Postversand geändert. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie hat es übernommen, am 23. Mai 1967 in Bern eine Informationstagung für Versender und Empfänger radioaktiver Substanzen durchzuführen. Ein Programm mit Anmeldeformular kann bezogen werden bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern (Tel. 031 220382).

20. Welt-Wasser-Kongress. Das Belgische Institut für wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Wasserchemie (CEBEDEAU) wird im Jahre 1967 sein zwanzigjähriges Bestehen feiern und vom 22. bis 27. Mai 1967 in Lüttich den 20. Welt-Wasser-Kongress veranstalten. Folgende Themen werden behandelt: 1. Das Wasser im 20. Jahrhundert. – 2. Korrosion und Antikorrosion. – 3. Die Kunststoffe. – Für Programm und Anmeldeformular wende man sich an CEBEDEAU, Journées 1967, rue A.-Stévant 2, Liège (Belgique).

Aufbau und Arbeitsweise der Digitalrechner. Das Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 29. Mai bis 2. Juni 1967 in Frankfurt am Main, Kleiststraße 3, Staatliche Ingenieurschule für Maschinenwesen, einen Lehrgang über «Aufbau und Arbeitsweise der Digitalrechner». Dieser Lehrgang wendet sich an Ingenieure, Naturwissenschaftler, Betriebswirtschaftler und Organisationsfachleute, die sich mit der elektronischen Datenverarbeitung befassen und einen Einblick in die Struktur und Arbeitsweise der Datenverarbeitungsanlagen gewinnen wollen, außerdem an alle, die Entscheidungen für die Planung und wirtschaftliche Anwendung von Digitalrechnern zu fällen haben. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, vdi-Bildungswerk, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Redistribution Reactions in Chemistry. Die New York Academy of Sciences veranstaltet vom 13. bis 15. Juni 1967 in New York eine internationale Konferenz zum obengenannten Thema. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an die New York Academy of Sciences, 2 East 63rd Street, New York, N. Y. 10021 (USA).

Internationale Tagung über Brennstoffelemente. Das vorläufige Programm zu dieser Tagung, die vom 19. bis 23. Juni 1967 in Brüssel stattfinden wird, ist erschienen und kann angefordert

werden bei der Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie, S. Cve., (S.E.R.A.I.), 1091, chemin d'Alseberg, Bruxelles 19 (Belgique).

Kunststoffe 67, 5. Internationale Fachmesse der Industrie. Düsseldorf gibt vom 5. bis 12. Oktober 1967 den Fachleuten aus allen Industrieländern der Welt einen umfassenden Überblick über Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung. Die letzte Kunststoffmesse fand 1963 statt. Adresse: Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Messegelände, D-4 Düsseldorf 10.

37. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie. Dieses Jahr findet der Internationale Kongreß für Industrielle Chemie vom 4. bis 12. November 1967 in Madrid statt. Die Adresse des Organisationskomitees lautet: XXXVII^o Congreso Internacional de Química Industrial, Comité de Organización, José Antonio, 15, Madrid-14 (España).

2. Internationaler Technisch-Photographischer Kongreß. Der zweite Internationale Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik findet anlässlich der «photokina 1968» vom 2. bis 4. Oktober 1968 in Köln statt. Veranstalter ist die Deutsche Gesellschaft für Photographie gemeinsam mit dem Verein Deutscher Ingenieure. Die Deutsche Kintotechnische Gesellschaft beteiligt sich am Kongreß mit einer Sonderveranstaltung.

Reinhaltung der Luft 1969. Vom 9. bis 13. Juni 1969 wird die Kommission «Reinhaltung der Luft» des Vereins Deutscher Ingenieure in Düsseldorf einen Kongreß über Luftreinhalteprobleme veranstalten. Dieser Kongreß wird in Wiederholung der Veranstaltung von 1965 mit einer Fachausstellung verbunden sein, die von der Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA vorbereitet und durchgeführt wird.

International vereinbarte Gleichungen für die elektronische Berechnung der Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf. Das im Jahre 1963 in New York von der Internationalen Wasserdampfkongferenz eingesetzte «International Formulation Committee» hat die von den Delegationen aus der Bundesrepublik Deutschland, Großbritannien, Japan, der Tschechoslowakei, der UdSSR und den USA vereinbarten Gleichungen für die Berechnung der Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes mittels elektronischer Rechenmaschinen in der Industrie veröffentlicht. Die Gleichungen erfassen den Bereich von 0 bis 800°C und bis zu Drücken von 1000 bar. Die Gleichungen sind in einer in englischer Sprache verfaßten Druckschrift enthalten, die im internationalen Auftrag von der Fachgruppe «Energietechnik» des Vereins Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, Düsseldorf 1, gegen Zahlung von DM 48,- (Fr. 50.-) bezogen werden kann. Beim Versand wird ein Ergänzungsheft hinzugefügt, welches die isobaren spezifischen Wärmekapazitäten des Wassers und Wasserdampfes enthält. Ferner wird ein von der amerikanischen Delegation vorbereitetes Tabellenwerk mitgeliefert, das die Zahlenwerte der thermodynamischen Eigenschaften, berechnet auf Grund der neuen Gleichungen, sowie eine Aussage über die Toleranz enthält. Schließlich ist ein Blatt beigelegt, in dem eine Anzahl von Testwerten berechnet worden ist, die es ermöglichen sollen, zu prüfen, ob die Gleichungen in der elektronischen Rechenmaschine richtig programmiert worden sind. Für die Bestellung genügt es, DM 48,- (Fr. 50.-) auf das Postscheckkonto Essen 68504 des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, zu überweisen und auf dem Überweisungsabschnitt die Anschrift des Bestellers sowie «Für Konto 564, Wasserdampf» anzugeben.

European Journal of Biochemistry. Die Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften, in der 21 biochemische Gesellschaften Europas vertreten sind, hat beschlossen, eine internationale Zeitschrift für die Publikation hochqualifizierter Originalarbeiten aus allen Gebieten der Biochemie und der Molekularbiologie herauszugeben. Das *European Journal of Biochemistry* wird Arbeiten aus allen, auch nichteuropäischen,

Ländern annehmen, und es spielt keine Rolle, ob der Autor Mitglied der Föderation ist oder nicht. Heft 1 ist im März 1967 im Springer-Verlag erschienen. Als Chefredaktor zeichnet CLAUDE LIÉBECQU, Liège, und Sir HANS KREBS, Oxford, ist Ehrenvorsitzender der Redaktionskommission. Vier Hefte werden einen Band ergeben, der DM 84,- kostet, und das Jahresabonnement, das drei Bände umfaßt, kostet DM 252,-. Für die Bestellung von Probenummern oder eines Abonnements wende man sich an den Springer-Verlag, Heidelberger Platz 3, D-1 Berlin 31 (Wilmsdorf).

Chemie in unserer Zeit. Das erste, reich illustrierte Heft dieser neuen Zeitschrift (vgl. *Chimia* 21 [1967] 102) ist im März im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen. Dem Kuratorium gehört auch Prof. Dr. A. DREIDING, Zürich, an. Als Redaktor zeichnet JOACHIM RUDOLPH, Heidelberg. Das Heft enthält Beiträge von H. v. HELMHOLTZ (1821–1894) über «Das Streben nach Popularisierung der Wissenschaft», von H. KUHN über «Chemische Bindung I», H. GRÜNEWALD über «Die Evolution der Eiweißstoffe», U. WANNAGAT über ALFRED WERNER, und K. DIMROTH über «Chemisches Gleichgewicht». Die Zeitschrift wird vor allem Chemielehrer, Schüler der oberen Gymnasialklassen, Naturwissenschaftler, Nebenfachchemiker und Chemiker in Wirtschaft und Industrie, die es bei der heute rasant fortschreitenden Wissenschaft nicht leicht haben, sich über den modernen Stand der Chemie oder auch nur ihre wichtigsten Fortschritte zu informieren, ansprechen.

Zusammenschluß Polymetron-Zellweger. Im Zeichen der Tendenz zum Zusammenschluß in der schweizerischen Industrie steht die Beteiligung der Zellweger AG, Apparate- und Maschinenfabriken, Uster, an der Polymetron AG, Glattbrugg. Durch diesen Schritt soll das beachtliche technisch-wissenschaftliche Potential dieser in elektronischer Meß- und Regeltechnik spezialisierten Firma auf eine breitere Basis gestellt werden. Die Anlehnung an die Gruppe der Zellweger-Unternehmungen schafft die Voraussetzungen zu vermehrtem Erfolg für die durch intensive Applikationsforschung und Eigenentwicklungen auf dem Gebiet des elektronischen Apparatebaues geprägte Firma. Zellweger erweitert damit ihre Position im Gebiete der Mess- und Regeltechnik erneut in bedeutendem Umfange, wie dies bereits anlässlich der vor Jahresfrist erfolgten Angliederung der Trüb, Täuber AG, Hombrechtikon, geschah.

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

Neue Mitglieder

Fürer Beat Dr., Winkelriedstraße 1, 9000 St. Gallen
Rohr Fritz, dipl. Chemiker HTL, Lindenstraße 497, 5103 Wildegg
Wild Rolf Dr., Lange Gasse 4, 4052 Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

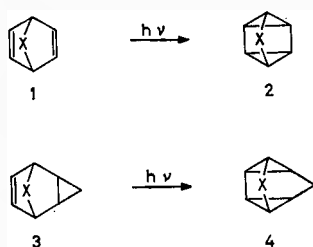
Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Zürcher Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 2. November 1966 in Zürich

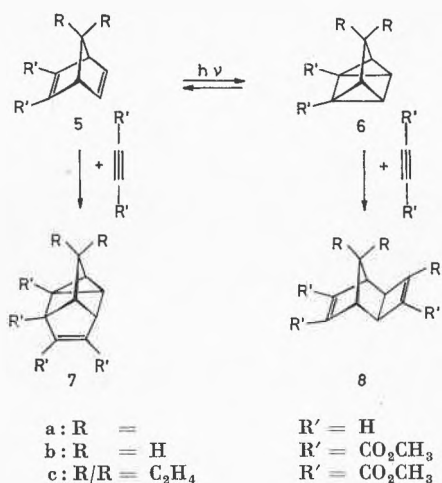
H. PRINZBACH (Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Lausanne), *Photochemische Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe**

Der Vortrag ist im wesentlichen auf eigene Arbeiten mit nichtkonjugierten zyklischen Dienen des allgemeinen Typs 1 und einigen Homo-Derivaten 3 beschränkt. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierte vor allem der Einfluß der Brücke X auf die Geometrie der Molekel und mithin auf die Chancen der lichtinduzierten Valenzisomerisierung zu den Tetracyklen 2 und 4.



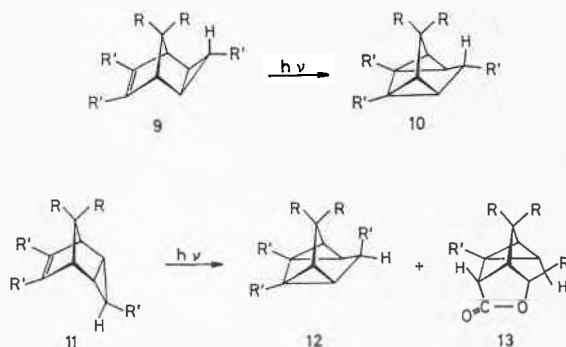
1. X = CH₂ bzw. C₃H₄

Die von verschiedenen Seiten untersuchte Photoumwandlung 5 → 6¹ hat neue, präparative Bedeutung dadurch erlangt, daß die Norbornadiene 5 und die «Bis-homo-cyclobutadien»-Derivate 6 gegenüber dienophilen Partnern ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten zeigen: Während mit 5 in der Regel 1,5-Additionen zu 7 stattfinden, erfolgt Addition an 6 stereospezifisch in *exo*-Stellung zu 8². Je nach Substitution von 6 und



Reaktivität des Dienophils sind hierzu jedoch Bedingungen notwendig, unter denen eine partielle Rückreaktion 6 → 5 nicht immer ausgeschlossen werden kann³.

Unter den für eine praktisch quantitative Photoisomerisierung 5 → 6 geeigneten Bedingungen (direkte Energieübertragung in Äther, Cyclohexan oder Hexan, $\lambda_{max} > 240$ nm) läßt sich die Homo-vinylcyclopropanisomerisierung 9b, c → 10b, c bzw. 11b, c nicht erreichen; zumindest spielt sie neben der sehr raschen Hydrierung der C=C-Doppelbindung eine nur sehr untergeordnete Rolle^{3,4}. Sehr viel besser ist das Ergebnis bei der direkten Belichtung der entsprechenden Carbonsäuren 9d, e und 11d, e in Wasser: im Falle der *exo*-Verbindungen 9d, e werden Ausbeuten an 10d, e bis zu 90% erreicht⁵. Trotz in etwa gleicher spektraler Eigenschaften ist die Reaktion der *endo*-Analogen 11d, e um den Faktor 2 bis 3 langsamer und entsprechend weniger spezifisch. Neben 20 bis 30% an 12d, e werden die Lactone 13d, e (15 bis 20%) isoliert, also Folgeprodukte einer homokonjugierten Wasser-Addition^{3,4}.



a: R = H
b: R = H
c: R/R = C₂H₄
d: R = H
e: R/R = C₂H₄
f: R/R = C₂H₄

R' = H
R' = CO₂CH₃
R' = CO₂CH₃
R' = CO₂H
R' = CO₂H
R' = CO₂C(CH₃)₃

Der Tris-*t*-butylester des Bis-homocyclopentadiens (10f) liefert in (CH₃)₃COH/(CH₃)₃COK ein Isomerisierungsprodukt, dem aufgrund einer vollständigen NMR-Analyse Struktur 18f zugeschrieben wurde; 18f läßt sich zu 19f epimerisieren, in deuteriertem Medium wird jedoch kein H/D-Austausch in irgendeiner anderen Position festgestellt. Diese Struktur 18f der favorisierten konjugaten Säure der Anionen 14 → 16f bzw. des «Bishomocyclopentadienyl»-Anions 17f wurde chemisch untermauert: das Lacton 13e gibt nach Verseifung, Wasserabspaltung und Veresterung das gleiche Produkt 18f⁵:

* Nach Arbeiten mit M. ARGUELLES, W. AUGE, Dr. E. DRUCKREY, Dr. W. EBERBACH, Dr. H. HAGEMANN, D. HUNKLER, M. KLAUS, H. D. MARTIN, J. RIVIER, Dr. G. v. VEH und P. VOGEL.

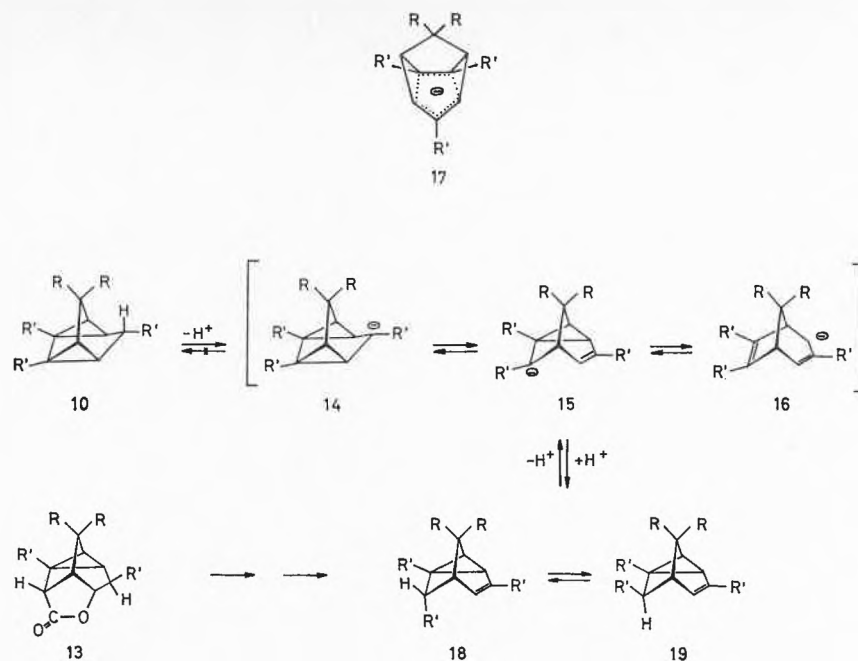
¹ W. L. DILLING, *Chem. Rev.* 66 (1966) 373.

² C. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4273.

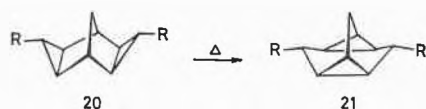
³ H. PRINZBACH, H. HAGEMANN und W. EBERBACH, in Vorbereitung.

⁴ W. EBERBACH, Dissertation Universität Freiburg im Breisgau 1966. P. K. FREEMAN, D. G. KUPER und V. N. M. RAO, *Tetrahedron Letters* 1965, 3301.

⁵ H. PRINZBACH, W. EBERBACH und G. v. VEH, *Angew. Chem.* 77 (1965) 454.

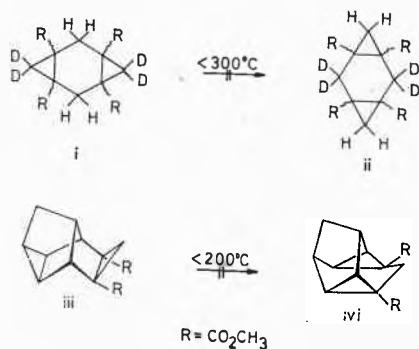


Im Hinblick auf die für das System 20 kürzlich postulierte überraschend glatte thermische Umwandlung zu 21⁶ * und damit auch auf die für die lichtinduzierten Umwandlungen 9 → 10 und 11 → 12 verantwortlichen angeregten Zustände wurde das Verhalten der Isomeren 9b, c bei thermischer Anregung überprüft⁷: die *endo*-Verbindungen 11b, c sind bis minde-

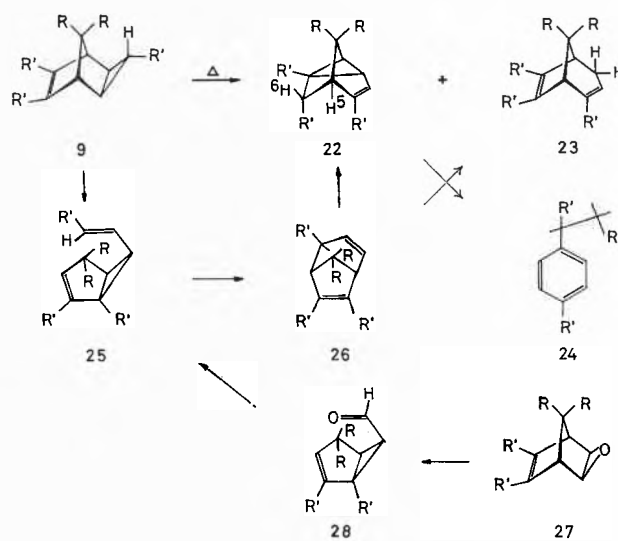


stens 280° stabil; 9b, c hingegen wandeln sich ab 220 bis 240° – die Photoprodukte 10b, c bleiben in diesem Bereich unverändert – zu 22b, c und 23b, c um, ihre relativen Anteile werden stark durch das Reaktionsmedium beeinflusst.

* Im Gegensatz zu 20 ist der Tetracarboxymethoxytricyclus i unterhalb 300°C beständig, es tritt keine Isomerisierung zu ii ein. Auch die Pyrolyse von iii führt nicht zu iv i (H. D. MARTIN, Dissertation Universität Freiburg 1967).



22b ergibt oberhalb 260° das Benzolderivat 24b. Unter den Bedingungen ihrer Bildung sind die Isomeren 22b, c und 23b, c nicht ineinander umwandelbar. NMR-Studien bei 100 MHz, vor allem systematische Entkopplungsexperimente, gestatten die Zuordnung sämtlicher Signale in den Spektren von 22b, c und 23b, c: die Stereochemie in Position 6 von 22 ist wegen $J^{66} = 5,0 - 5,1$ Hz eindeutig festgelegt. Diese NMR-Analysen⁸ wurden dadurch wesentlich erleichtert und gleichzeitig gestützt, daß mit den Verbindungen 18 Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen, die sich lediglich durch die Stellung des Substituenten R' an der C=C-Doppelbindung unterscheiden.



⁶ R. A. BAYLOUNY und R. JARET, *Abstracts of Papers des 149. Meetings der American Chemical Society*, 1965, S. 24 p.

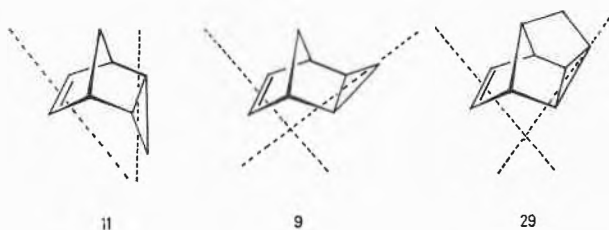
⁷ H. PRINZBACH, W. EBERBACH, M. KLAUS, G. V. VEH und U. SCHEIDEGGER, *Tetrahedron Letters* 1966, 1681.

⁸ Die NMR-Aufnahmen bei 100 MHz verdanken wir Herrn Dr. U. SCHEIDEGGER, Varian AG, Zürich.

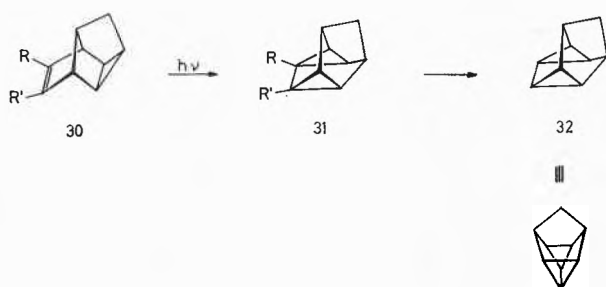
Für diese offensichtlich komplexe Gerüstumlagerung wurde die Reaktionsfolge $9 \rightarrow 25 \rightarrow 26 \rightarrow 22, 23$ vorgeschlagen⁷, deren Etappen $9 \rightarrow 25 \rightarrow 26$ durch zahlreiche Arbeiten belegt sind⁹. Bei gleichzeitig durchgeführten Syntheseversuchen haben wir folgendes gefunden: ausgehend von dem bis 130°C beständigen Epoxyd 27b wird der ebenfalls recht stabile Aldehyd 28b gewonnen; bei ausreichend milden Bedingungen für die Wittig-Synthese mit $(C_6H_5)_3P=CHCO_2R$ (0°C) lassen sich sowohl 25b als auch 26b nachweisen; bei 50°C finden wir nur 23b¹⁰.

Photolyse und Thermolyse von 9b,c haben somit ein grundsätzlich verschiedenes Ergebnis, die angeregten Systeme scheinen auf dem jeweiligen Stabilisierungsweg keine gemeinsamen Zwischenstufen zu durchlaufen.

Als Erklärung für die größere Geschwindigkeit und höhere Spezifität der Photoisomerisierung der *exo*-Verbindungen 9 gegenüber den *endo*-Verbindungen 11 läßt sich eine in den nachstehenden Formeln angedeutete wirksamere Überlappung der *p*- und Δ -Orbitale des Homovinylcyclopropanchromophors in 9 diskutieren.



Jeglicher Eingriff in die Struktur 9, der diese Überlappung abschwächt, sollte folglich die Umwandlung zu 10 beeinträchtigen.



a: R = H	R' = CO ₂ CH ₃
b: R = H	R' = CO ₂ C(CH ₃) ₃
c: R =	R' = CO ₂ CH ₃
d: R =	R' = CO ₂ C(CH ₃) ₃
e: R =	R' = CO ₂ H
f: R =	R' = CONH ₂
g: R =	R' = CN
h: R =	R' = CH ₂ OH
i: R =	R' = CH ₂ Br

tigen. Die Hypothese ließ sich an den ohne großen Aufwand zugänglichen Analogen 29 überprüfen: die zusätzliche CH₂-Brücke verursacht – zumindest im Modell – eine mehr parallele, für die Überlappung weniger günstige Ausrichtung der Dreiringebene mit den *p*_z-Orbitalen. Die Photoreaktion ist in der Tat langsamer als in den entsprechend substituierten Verbindungen 9, die Ausbeuten sind wesentlich geringer und schwanken zwischen 10 und 45%¹¹.

Die thermisch recht stabilen Photoprodukte 31 lassen sich vielfältig abwandeln (31a bis i). Über die Pyrolyse der Perester 31b oder 31d in 1,3,5-Triisopropylbenzol konnte in befriedigenden Ausbeuten das Pentacyclo [4,3,0,0^{2,4},0^{3,8},0^{5,7}] nonan 32 gewonnen werden¹¹. Die Strukturen 31 und 32 sind zusätzlich durch spektroskopische Daten, vor allem der NMR- und Massenspektroskopie¹², zweifelsfrei gesichert*.

2. X = CH₂-CH₂-

Die mit der größeren Brücke in 33 verbundene Aufweitung des C₁-C₂-C₆-Winkels bzw. die daraus resultierende Vergrößerung des Abstandes der Partialchromophore hat nach Ausweis orientierender Versuche mit 33 ein völlig verschiedenes Ergebnis der Lichtanregung zur Folge. Unter den Bedingungen der Isomerisierung $9 \rightarrow 10$ – direkte Anregung der Dicarbonsäure in Wasser – wird in praktisch quantitativer Ausbeute eine stereospezifische homokonjugierte Addition von H₂O zu 34a gefunden¹³. Die Stereochemie ergibt sich eindeutig aus den NMR-Daten; diese Zuordnung wird bestätigt durch die Messung an den von ALDER beschriebenen, hinsichtlich der Stereochemie an den H¹ und H³ tragenden Zentren nicht aufgeklärten Isomeren 36 bzw. 37. Die aus den beiden Alkoholen 34 und 37 gewonnenen Ketone 35 und 36 sind epimer; nur 36 vermag ein Anhydrid zu bilden.

Mit fast gleicher Selektivität wird in H₂O-freier methanolischer Lösung Methanol zu 34b, sogar *t*-Butanol zu 34c addiert. Demgegenüber verlaufen säurekatalysierte Additionen an 33 wenig spezifisch¹⁴.

* Wir überprüfen gegenwärtig, ob und inwieweit die damit ohne allzu großen Aufwand zugänglichen Verbindungen 31 bzw. 32 zur Synthese der valenzisomeren «Barbaralane» i herangezogen werden können¹¹.



⁹ z.B. E. VOGEL, K.H. OTT und K. GAJEK, *Liebigs Ann. Chem.* 644 (1961) 172. CH. CUPAS, W.E. WATTS und P.V.R. SCHLEYER, *Tetrahedron Letters* 1964, 2503. J.M. BROWN, *Chem. Comm.* 1965 226. M. REY und A.S. DREIDING, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1985. J. MEINWALD, S.S. LABANA, L.L. LABANA und G.H. WAHL, *Tetrahedron Letters* 1965, 1789.

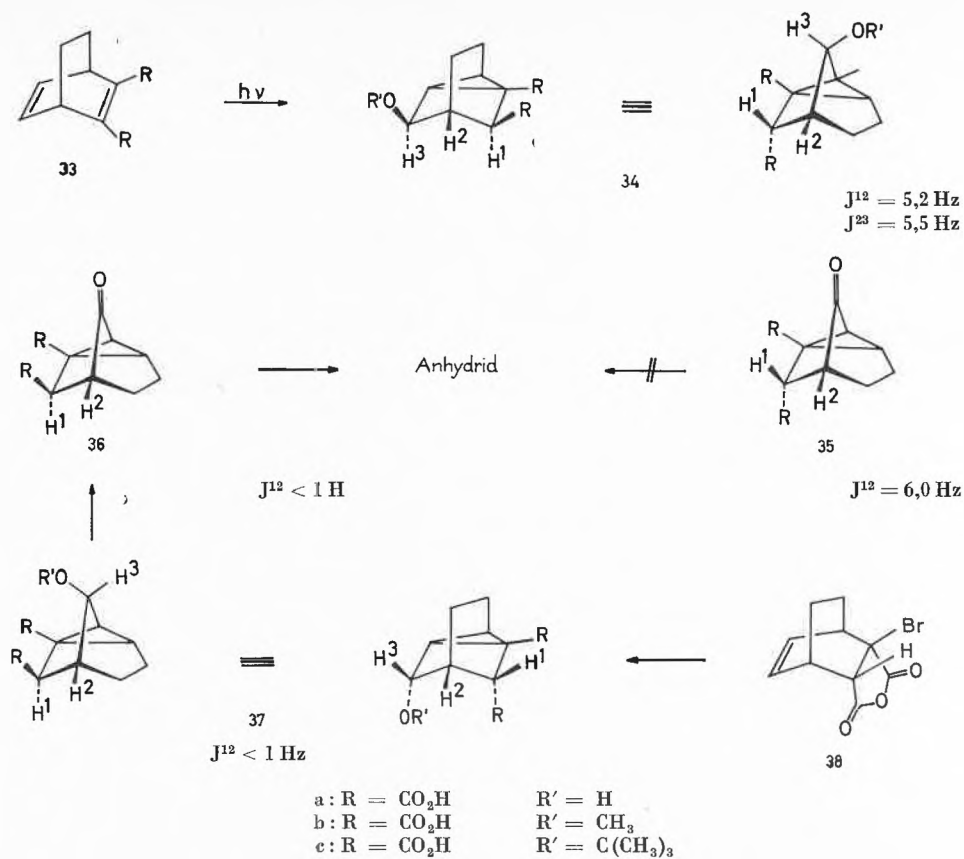
¹⁰ H. PRINZBACH und M. KLAUS, nicht publizierte Ergebnisse.

¹¹ C.F. HUEBNER, E. DONOGHUE, L. DORFMAN, E. WENKERT, W.E. STRETH und S.W. DONLEY, *Chem. Commun.* 1966, 419; H. PRINZBACH und D. HUNKLER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 232.

¹² Für die massenspektrometrischen Messungen haben wir den Herren Dr. H. ACHENBACH, Universität Freiburg im Breisgau, und Dr. B. WILLHALM, Firmenich AG, Genf, zu danken.

¹³ H. PRINZBACH und H. HAGEMANN, *Chem. Ber.* in Vorbereitung.

¹⁴ z.B. C.A. GROB und J. HOSTYNEK, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1676.

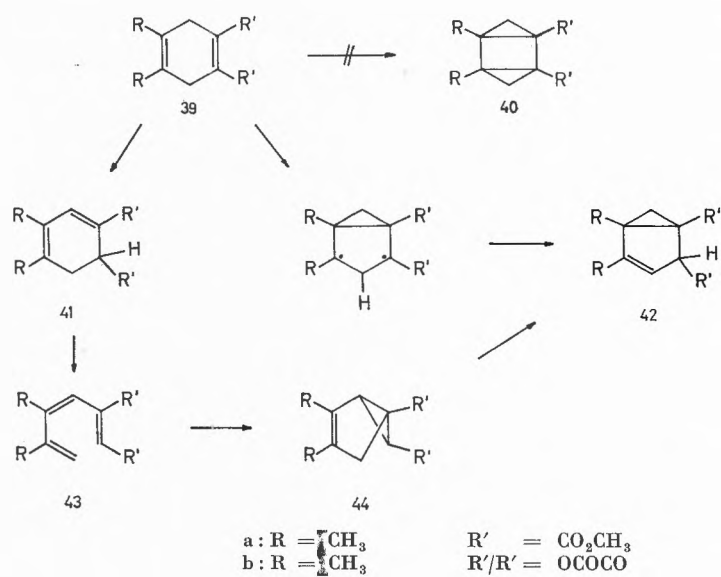


3. $X = (H, H)$

Über diese Untersuchungen wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift in anderem Zusammenhang berichtet¹⁵. Sie lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß bislang keine lichtinduzierte Isomerisierung von 39 zu 40 erreicht werden konnte. Unter H-

Transfer weicht das intermediäre Diradikal in das Bicyclohexen-System 42 aus.

Eine zweite, *a priori* nicht unvernünftige Deutung über eine primäre Isomerisierung zu 41, den Zwischenstufen 43 und 44¹⁶, wird ausgeschlossen; 41 ergibt unter gleichen Bedingungen der Photolyse kein 42.



¹⁵ E. DRUCKREY, M. ARGUELLES und H. PRINZBACH, *Chimia* 20 (1966) 432.

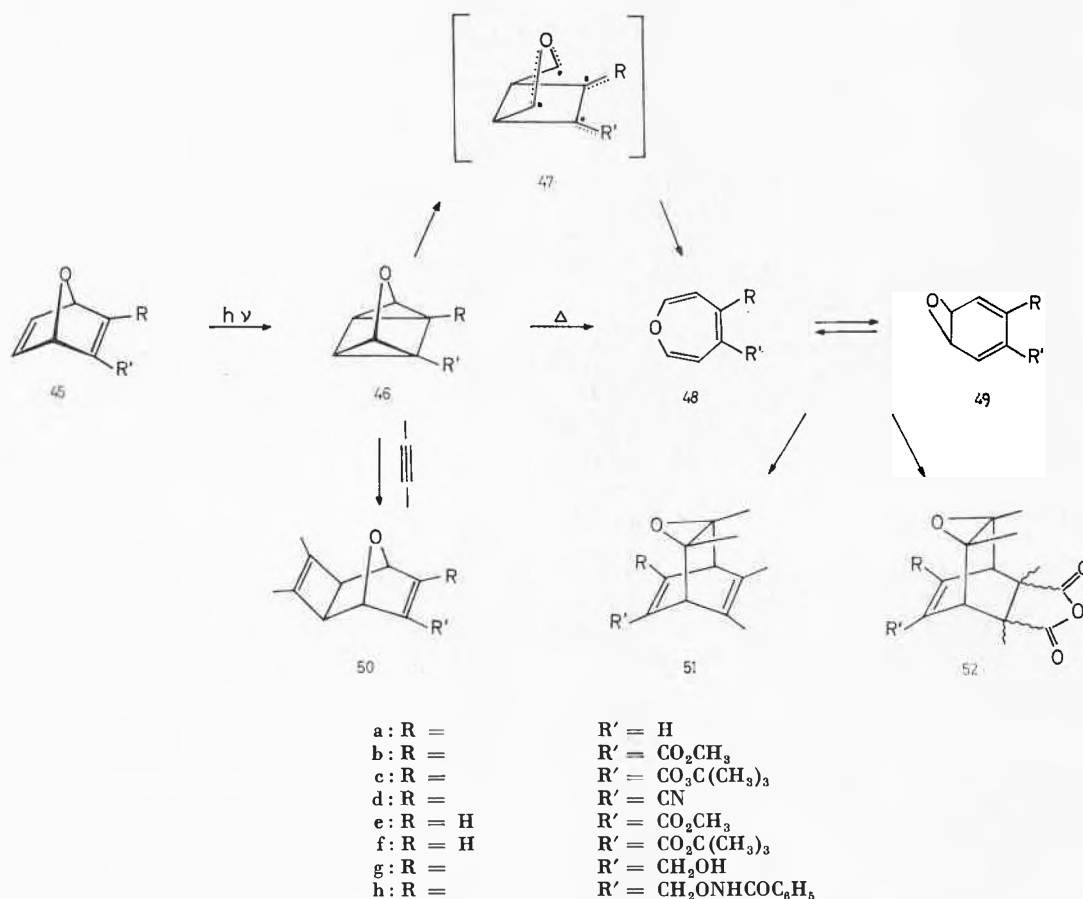
¹⁶ H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J. H. HARTENSTEIN und R. KITZING, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2201.

4. $X = O$

Der Ersatz der Methylenbrücke in 5 durch O ändert die Geometrie der Molekel, insbesondere den offenbar kritischen Winkel $C_2C_1C_8$ nur unwesentlich. Unter den für die Umwandlung $5 \rightarrow 6$ günstigen Bedingungen können dementsprechend auch 45b und 45e photochemisch, direkt oder indirekt, in das Oxaquadrizyken-System überführt werden. Nach orientierenden Vorversuchen weisen die analog substituierten Quadricyclene 6 und 46 zwar ähnliche thermische Stabilität auf; während 6b jedoch beim Erhitzen 5b zurückliefert, lagert sich 46b weitgehend einheitlich zu 48b um; damit wird über eine Folge von photochemischer und thermischer Valenzisomerisierungen eine neuartige Oxepin-Synthese realisiert¹⁷.

auf das Gleichgewicht $48 \rightarrow 49$ wird gegenwärtig eingehend studiert. Da 45a bisher nicht direkt hergestellt werden konnte, wird gegenwärtig der Zugang über eine dem Abbau $31 \rightarrow 32$ entsprechende Pyrolyse von 46a ausgearbeitet.

Von aktuellem Interesse sind Cycloadditionen mit den valenzisomeren Heterocyclen 46 und 48. Beispielsweise addiert das Oxepin 48b bzw. das Oxanorcaradien 49b Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 51b, Maleinsäureanhydrid zu einem Gemisch von zwei Isomeren, dem wir vorläufig die *exo/endo*-Strukturen 52b zuschreiben; dagegen ergibt 46b – vgl. 6b – spezifisch das *exo*-Addukt 50b¹⁸.



Aufgrund der speziellen Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren muß man annehmen, daß 48b bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht steht mit 49b¹⁸. Der Einfluß zusätzlicher Substituenten auf die Schritte $45 \rightarrow 46$ und $46 \rightarrow 48$ sowie

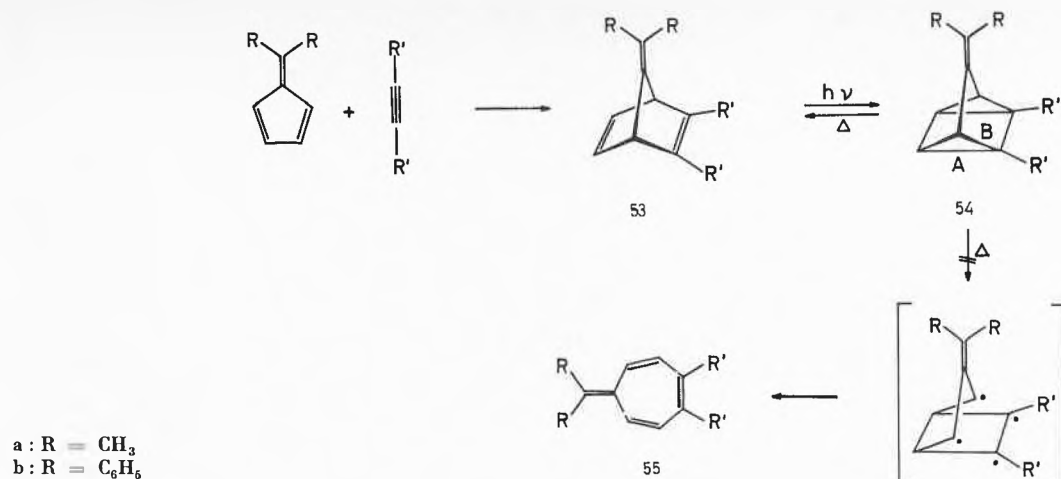
5. $X = C=CR_2$

Es war naheliegend, das obige Syntheseprinzip für 4,5-disubstituierte Oxepine auf die Additionsprodukte mit Ful-

¹⁷ H. PRINZBACH, E. DRUCKREY und M. ARGUELLES, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1057; E. DRUCKREY, Dissertation Universität Freiburg im Breisgau 1966.

¹⁸ H. GÜNTHER und H. H. HINRICHS, *Tetrahedron Letters* 1966, 787.

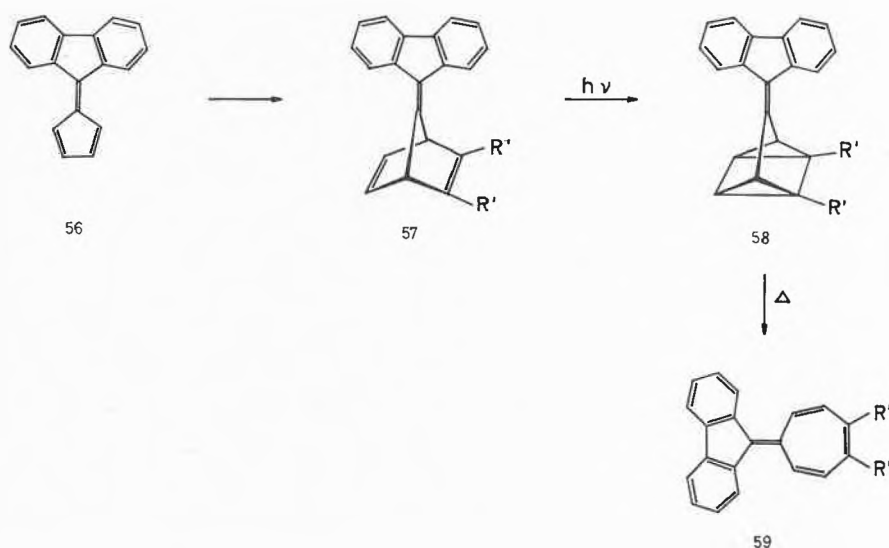
¹⁹ H. PRINZBACH, E. DRUCKREY und M. ARGUELLES, *Tetrahedron Letters* im Druck.



venen 53 bzw. auf deren Valenzisomere 54 zu übertragen. Auch im Falle der Verbindungen 54 schien die thermische Spaltung zu 55 gegenüber der Umkehrung der Photoreaktion (zu 53) aussichtsreich.

Dieser Weg zu Heptafulven-Derivaten hatte für uns den zusätzlichen Reiz, daß im Prinzip auch Fulvalene wie z.B. 56 eingesetzt und über die Folge 57 → 58 zu den Sesquifulvalenen 59 umgewandelt werden können. Das Grundsystem 59 (R = H) haben wir aber auf anderem Weg schon synthetisiert und zum Vergleich zur Verfügung²⁰.

Die zwei Methylen-norbornadien-Abkömmlinge 53a und 53b haben wir in die Methylenquadricyclene 54a, b überführt, wobei die Ausbeuten von der Triplettenenergie des eingesetzten Sensibilisators bestimmt werden. Verglichen mit den Analogen 6b, c und 46b sind die Quadricyclene 54a, b mit einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom in der Brücke thermisch jedoch sehr viel stabiler: bei 180° beträgt t_{1/2} für 54a etwa 12 bis 15 min, für 54b etwa 5 bis 7 min. Nach bisherigen Befunden werden aber die 4-Ring/3-Ring-Bindungen A leichter gebrochen als die 5-Ring/3-Ring-Bindungen B²¹.



²⁰ H. PRINZBACH, D. SEIP, L. KNOTHE und W. FAISST, *Liebigs Ann. Chem.* 698 (1966) 34. *Chimia* 19 (1965) 352.

²¹ H. PRINZBACH, J. RIVIER und H. ACHENBACH, in Vorbereitung.

Société Chimique de Genève

Séance du 22 février 1967

Professeur C. MAZIÈRES (Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay), *L'analyse thermique: Quelques applications originales de l'Analyse Thermique Différentielle en chimie inorganique*

On présente tout d'abord une analogie mécanique illustrant le principe de l'A.T.D et mettant en relief les difficultés fondamentales propres à la méthode. Cette image permet de saisir l'intérêt particulier de la microméthode dont il est fait usage par l'auteur. Les dispositifs de micro A.T.D (1 à 100 µg d'échantillon) et de semimicro A.T.D (1 à 5 mg) utilisés sont brièvement rappelés, puis on présente un ensemble de recherches originales en chimie inorganique où les méthodes ont apporté des informations essentielles.

I. Recherches sur le polymorphisme: étude de microinclusions minéralogiques (tridymite, quartz) et du sulfate d'argent; mise en évidence d'une phase métastable du nitrate d'argent. Etude approfondie, parallèle à des expériences de diffraction X à haute température, du polymorphisme du silicate tricalcique et de ses solutions solides (constituants essentiels du ciment).

II. Etude des réactions en phase solide: recherches sur l'effet «Hedvall» concernant l'accroissement de réactivité chimique lié à une transition polymorphique.

III. Etude et évolution thermique de précipités d'oxydes hydratés amorphes: mise en évidence d'une solution solide limitée ZrO_2/MgO en phase amorphe; de l'existence d'une solution solide ZrO_2/PbO . Etude de zircone non stœchiométrique obtenue par cristallisation à l'abri de l'oxygène de précipités amorphes.

IV. Etude sur très petits échantillons (du fait de la haute résolution nécessaire) des amas de Li métal formés lors de l'irradiation aux neutrons de monocristaux de LiF: mise en évidence de l'influence du traitement thermique sur l'évolution de ces défauts.

On conclut en insistant sur l'information considérable que peut apporter l'A.T.D sous sa forme moderne micro ou semimicro, et l'évidente nécessité de conjuguer son emploi avec d'autres techniques.

Auteur

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung von 9. März 1967

Prof. Dr. E. KELLENBERGER (Biophysikalisches Laboratorium des Institutes für Molekular-Biologie der Universität Genf), *Genetische Kontrolle der «Biosynthese» eines Bakteriophagen*

T4-Bakteriophage ist ein Virus, das *E.-coli*-Bakterien als Wirtszellen besitzt, in denen es sich vermehrt^{2,3}. Nachdem dieser Bakteriophage seine DNS in das Bakterium eingespritzt hat, findet eine Umstellung der Synthesen der Zelle statt: Die Information der bakterieneigenen DNS bestimmt nicht mehr die Proteinsynthesen, sondern die Phagen-DNS leitet diese jetzt. Eine Reihe von neuen Enzymen werden nun hergestellt, die alle notwendig sind für die Replikation der Phagen-DNS^{1,3,4}. Erst nachdem die Phagen-DNS ihre Vermehrung begonnen hat, d.h. nach 8 bis 10 Minuten bei 37°C, beginnt die Synthese der Strukturproteine, die den Proteinanteil des fertigen Partikels darstellen.

Die Genetik des Phagen T4 ist sehr wohl bekannt⁵, und dadurch, daß sogenannte konditionell-letale Mutanten verwendet wurden, konnten über 80 Gene identifiziert werden^{5,6}. Ein Drittel dieser Gene produziert Enzyme für die DNS-Synthese,

während der Rest für die Strukturproteine und deren Zusammenbau verantwortlich ist.

Das Phagenpartikel selbst ist schon ziemlich komplex aufgebaut: Die DNS ist umgeben von einer Proteinhülle, dem Kapsid, und bildet damit das, was man den Phagenkopf nennt. Dieser Kopf hat eine streng definierte geometrische Form, die genetisch bestimmt ist. An diesem Kopf ist der Schwanz «befestigt», der als Injektionsapparat für die DNS anzusehen ist. Er selbst ist schon eine äußerst komplexe Struktur, bestehend aus innerem Rohr, Basisplatte mit «Dornen» und Fasern und einem kontraktilem Schwanzmantel, nur um die wichtigsten Teile zu nennen.

Im folgenden ging der Vortragende vor allem auf die Frage ein, wie die genetisch festgelegte Form sich chemisch erklären läßt aus der Zusammensetzung und dem Aufbau des Proteinpolymers⁸. Acht Gene sind schon bekannt, deren aktives Produkt für die Synthese eines normalen T4-Phagenkopfes obligatorisch sind^{6,7}. Fällt eines dieser acht Produkte aus, dann werden keine normalen Phagenköpfe, sondern höchstens anormale Formen gebildet. Eines der Gene (Nr. 23) ist verantwortlich für die Proteinuntereinheit, die die Fast-Totalität des Phagenkapsids ausmacht. Fällt das Produkt des Gens 66 aus, dann werden die Phagenköpfe kürzer gebaut. Fällt ein anderes aus (von Gen 20), dann werden die Proteinuntereinheiten zu röhrenförmigen Partikeln zusammengebaut, gleichzeitig wird aber die DNS nicht mehr «eingepackt». Bei Ausfall anderer Gene entstehen DNS-freie Partikel, die jedoch interne Proteine enthalten.

Jedes dieser Genprodukte hat daher eine formgebende (morphopoietische) Funktion. Es stellt sich die Frage, wie diese Funktion ausgeübt wird. Man kann an eine rein katalytische Funktion denken, oder an eine, bei der das Produkt in den Kopf selbst eingebaut wird. Im letzteren Falle muß man unterscheiden zwischen einem Einbau in das Kapsid oder in den «Core», den Inhalt des Kopfes (normalerweise zusammen mit der DNS).

Die Arbeitsgruppe des Vortragenden untersucht gegenwärtig diese Fragen. Die Kapside wurden gereinigt und dann mit Harnstoff und pH-Extremen in die Untereinheiten zerlegt. Diese wurden dann mit Acrylamid-Elektrophorese untersucht. Unter günstigsten Bedingungen (mit reduzierenden Agentien) konnte die Zahl der Linien auf 3 reduziert werden: nämlich eine Hauptlinie M und 2 (eventuell 3) Nebenlinien. Die Hauptlinie konnte mit dem Produkt des Gens 23 identifiziert werden, noch nicht jedoch die Nebenlinien. Die Kapside des «kurzen Kopfes» enthielten die gleichen Haupt- und Nebenlinien; die Proteine der Nebenlinien sind daher nicht für die Formvariation «kurz-normal» verantwortlich. Im röhrenförmigen Kapsid jedoch fehlen beide Nebenlinien. Die Funktion der Proteine, die zu den Nebenlinien führen, ist noch nicht bekannt und wird gesucht.

Da die morphopoietischen Faktoren für «Abrunden» und «Verlängern» nicht im Kapsid sind, bleibt festzustellen, ob sie nicht etwa im «Core» im Innern des Phagen sich befinden. Für diese Hypothese lieferte die Elektronenmikroskopie sehr gültige Hinweise. Tatsächlich werden keine leeren Kapside gebildet; auch dann, wenn die DNS nicht eingepackt wird, findet man interne Strukturen, die sehr oft einen hohen Grad von Organisation aufweisen. Diese Organisation legt es nahe, zu denken, daß dieser «Core» eine morphopoietische Funktion hat, daß er die Form ursprünglich besitzt und diese dann auf das Kapsid überträgt. Diese Untersuchungen sind nicht abgeschlossen.

Durch die Kombination von Genetik mit Biochemie und Morphologie lassen sich solche Probleme der Morphopoiese experimentell erfassen. Da fast alle Enzyme und Membranproteine in ihrer aktiven Form ein Polymer sind, hoffen wir, daß derartige Untersuchungen auch in dieser Richtung allgemeine Gültigkeit haben.

Bibliographie

Allgemeine Übersichten:

- ¹ S. S. COHEN, Virus-induced Acquisition of Metabolic Function, *Federation Proc.* 20 (1961) 641-9.
- ² E. KELLENBERGER, Vegetative Bacteriophage and the Maturation of the Virus Particles, *Advan. Virus Res.* 8 (1961) 1-61.
- ³ S. CHAMPE, Bacteriophage Reproduction, *Ann. Rev. Microbiol.* 17 (1963) 87-114.
- ⁴ H. G. WITTMANN und C. SCHOLTISSEK, Biochemistry of Viruses, *Ann. Rev. Biochem.* 35 (1966) 299-334.
- ⁵ R. S. EDGAR und R. H. EPSTEIN, The Genetics of a Bacterial Virus, *Scientific American* 212 (1965) 71-8.

Morphopoiese:

- ⁶ R. H. EPSTEIN, A. BOLLE, C. STEINBERG, E. KELLENBERGER, E. BOY DE LA TOUR, R. CHEVALLEY, R. S. EDGAR, M. SUSMAN, G. H. DENHARDT und A. LIELAUSIS, Physiological Studies of Conditional Lethal Mutants of Bacteriophage T4D, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 28 (1963) 375-94.
- ⁷ E. KELLENBERGER, Control Mechanisms of Bacteriophage Morphopoiesis, «Ciba Foundation Symposium» on «Principles of Biomolecular Organizations» 1966, S. 192-226 (G. E. W. WOHLSTENHOLME und M. O'CONNOR, ed.), Churchill, London 1966.
- ⁸ E. KELLENBERGER, The Genetic Control of the Shape of a Virus, *Scientific American* 215 (1966) 32-9.

Autoreferat

Vereinigung diplomierter Chemiker
schweizerischer Techniken

Generalversammlung in Schaffhausen

Die 20. ordentliche Generalversammlung fand am 8. April 1967 im Hotel «Bellevue» in Neuhausen am Rheinfall statt.

In wenigen Worten erinnerte der Präsident an die zwanzigjährige, erfolgreiche Tätigkeit der Vereinigung.

Nebst den üblichen Geschäften kam als wichtigstes Traktandum die Neuzeichnung der Vereinigung zur Sprache. In Anpassung an das neue Berufsbildungsgesetz, wonach die «Techniken» mit «Höhere Technische Lehranstalten» (HTL) bezeichnet werden, und unter Berücksichtigung der auf den 1. Juni 1966 erlassenen Verfügung des Bundesrates, wonach die Absolventen der Chemieabteilungen Höherer Technischer Lehranstalten die Bezeichnung «Chemiker HTL» führen, stimmte die Generalversammlung dem Vorschlag des Vorstandes einstimmig zu: «Vereinigung diplomierter Chemiker HTL» als neue Benennung der Vereinigung einzuführen.

Im weiteren wurde über die Arbeiten im Zusammenhang mit der Neuauflage des Berufsbildes *Der Chemiker HTL* orientiert. Die Neufassung kann noch im Verlaufe dieses Jahres dem Druck übergeben werden.

Economie Wirtschaft Economia

Peru

In Peru trat am 1. November 1966 ein neues Gesetz über die Handelsgesellschaften in Kraft, das die überholten Bestimmungen des Handelsgesetzbuches von 1902 ersetzt.

Kolumbien

Gemäß der Resolution Nr. 9 hat die Junta Monetaria die Importdepotsätze wie folgt neu festgesetzt: 1% (hauptsächlich für Einfuhren des öffentlichen Sektors), 10%, 30%, 70% (in der Hauptsache für die Einfuhr von Rohstoffen und Halbfabrikaten für die kolumbianische Industrie), 95%, 130% (vor

allem für die Einfuhr von Fertigwaren, wie z. B. Maschinen und Industrieanlagen).

Ghana

Die am 1. Januar 1967 in Kraft getretene Open General Licence Nr. 5 weist u. a. folgende Waren auf: Antibiotika, Vitamine, Hormone, Anti-Malaria-Medikamente, Fiebermittel, schmerzstillende Mittel, Sera und Vakzine, Sulpha-Drogen und Gegengifte. Die vor kurzem veröffentlichte Open General Licence Nr. 6 enthält u. a. folgende Produkte: Chemikalien, z. B. Chlor, Quecksilber, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Salpetersäure, Sulphate, Cyanide u. a. metallische Salze sowie Salze anorganischer Säuren.

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1967, kumulativ für Januar-Februar 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Febr. 1967	Februar 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Febr. 1966
Maschinen und Apparate	250 459	21,7	491 530	238 412	22,1	463 424
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	69 394	6,0	132 534	65 084	6,0	126 851
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	46 980	4,1	94 742	45 871	4,3	85 862
Diverse Fahrzeuge	5 155	0,4	12 903	5 630	0,5	15 732
Diverse Metalle	73 071	6,3	142 867	71 184	6,6	135 962
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	36 592	3,2	72 134	42 155	3,9	77 269
Uhren	156 540	13,6	289 290	141 757	13,1	255 133
Chemische Erzeugnisse	251 171	21,7	506 042	219 393	20,3	427 939
Textilien*	119 980	10,4	239 723	121 348	11,3	229 930
Erzeugnisse übriger Industrien	145 381	12,6	284 714	128 441	11,9	248 429
Total	1 154 723	100,0	2 266 479	1 079 275	100,0	2 066 531

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 7,0 %

+ 9,7 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1967	Februar 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1966
Maschinen und Apparate	141 040	10,0	278 088	152 075	11,2	273 545
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	58 472	4,9	133 322	61 370	4,5	116 794
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	32 006	2,3	59 633	33 215	2,4	53 315
Diverse Fahrzeuge	125 395	8,9	246 172	157 667	11,6	260 501
Diverse Metalle	148 291	10,5	315 391	154 461	11,4	295 218
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	68 982	4,9	121 494	48 176	3,6	76 084
Uhren	8 260	0,6	15 034	6 188	0,5	11 113
Chemische Erzeugnisse	152 834	10,9	310 974	130 644	9,6	260 962
Textilien*	163 030	11,6	315 549	131 902	9,7	253 207
Erzeugnisse übriger Industrien	498 782	35,4	1 007 904	481 970	35,5	956 031
Total	1 407 092	100,0	2 803 561	1 357 668	100,0	2 556 770

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 3,6 %

+ 9,6 %

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1967, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1967	Total Jan.-Febr. 1967	Februar 1966	Total Jan.-Febr. 1966	Februar 1967	Total Jan.-Febr. 1967	Februar 1966	Total Jan.-Febr. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3897	8135	2934	5922	15053	29594	13581	26292
Organische chemische Erzeugnisse	29	90033	176699	69054	131738	53538	106690	42281	84328
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	51243	106647	48898	98608	9271	21729	7348	16370
Düngemittel	31a	174	479	488	910	4373	6930	3900	6455
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	48793	106386	51491	100012	11068	22389	8768	17810
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11801	22823	9618	17192	7203	12822	6771	11521
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5289	10614	5163	10616	3566	7355	3467	6733
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	668	1313	550	1053	1226	2669	1592	2982
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	455	1093	167	271	251	684	319	702
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	42	76	21	39	584	968	343	846
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	21913	38606	15162	31666	8378	16737	7441	16826
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	13986	27279	12406	23592	25035	53524	23283	45258
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	2877	5892	3441	6320	13288	28883	11550	24839
Total		251171	506042	219393	427939	152834	310974	130644	260962

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 14,5 % + 18,2 %

+ 17,0 % + 19,2 %

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 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionì

Grundbegriffe der Kybernetik. Eine Einführung. Von H.-J. FLECHTNER. XII + 423 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966. Gebunden DM 40,-. – Es bedarf wohl keiner Rechtfertigung, weshalb ein Buch über Kybernetik in einer chemischen Zeitschrift besprochen wird. Diese relativ neue Wissenschaft bietet auch für den Chemiker (Biochemiker, Ingenieur-Chemiker) vielerlei Anregungen. – Das Buch umfaßt fünf Hauptkapitel: Kommunikation, Information, Informationsübertragung, Nachrichtenverarbeitung und «Das Verhalten der Systeme». Eine Einleitung «Was ist Kybernetik?» und ein kurzer Anhang mit den Lösungen einiger Übungsaufgaben vervollständigen das Werk. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich. – Von der Nachrichtentheorie, der Sprachtheorie usw. her besteht zwar ein festgefügt mathematisch formulierbarer Informationsbegriff (SHANNON, GABOR, v. NEUMANN, WIENER u. a.), aber seine Einführung in biologische und besonders in menschliche Bereiche, die schon N. WIENER, der Begründer der Kybernetik, versucht hat, wirft zahlreiche neue Probleme auf. Im jetzigen Stadium der Entwicklung, in dem sich die Kybernetik noch befindet, muß jeder Beitrag zur Klärung der Begriffe begrüßt werden. Der Begriff «Information» wird ebenso eine Entwicklung durchmachen müssen, wie seinerzeit der Energiebegriff. Information und Informationsübertragung stellen die Fundamentalbegriffe der Kybernetik dar. Ihre Erörterung nimmt daher bei FLECHTNER einen breiten Raum ein, nämlich etwa die Hälfte des gesamten Buchinhaltes, wenn man die 40 Seiten über Kommunikation miteinbezieht. Beim Lesen dieser Kapitel zeigt sich, wie kompliziert der Begriff «Information» ist, weil in ihm vielerlei zusammengefaßt ist: Signal, Nachricht, Auslösen, Steuern, Übertragung von Information, Denken, Lernen, Codieren usw. «Tatsächlich ist», so schreibt FLECHTNER, «Information ein recht komplexer Begriff, und der strenge Begriff der Informationstheorie hebt eine Seite des Komplexes hervor. Es scheint für das Verständnis daher zweckmäßig, daß wir versuchen, diesen Begriff schrittweise zu entwickeln und uns die benötigten Definitionen sozusagen selbst erarbeiten.» – Man erfährt, daß die Information drei Dimensionen hat: eine syntaktische, eine semantische und eine pragmatische Dimension. Erklärung und Diskussion folgen auf dem Fuße. Es ist für den Chemiker und insbesondere für den Biochemiker außerordentlich anregend, die chemisch codierte genetische Information mit den Darstellungen FLECHTNERs zu konfrontieren. – Die Kapitel «Lernen» und «Denken» nehmen ihrer Wichtigkeit entsprechend auch den gebührenden Raum ein. Das Problem des Denkens – so schreibt FLECHTNER – ist ein echtes Problem der Kybernetik, das in dem Buch nur gestreift werden konnte, denn es sei für eine eingehende Behandlung noch nicht reif. (Hier muß wohl der kybernetisch orientierte Biochemiker zuerst die Grundlagen erarbeiten. H.Sch.) – Das Durcharbeiten der «Grundbegriffe» erfordert keine besonderen mathematisch-technischen Vorkenntnisse. Es ist hier vielmehr die kybernetische Denkweise und ihre von der Nachrichtentechnik weitgehend übernommene Terminologie, welche dem Buche das charakteristische Gepräge verleihen und dem in Strukturformeln denkenden organischen Chemiker anfangs vielleicht ungewohnt sein mögen. Aber gerade hier erweist sich die flüssig geschriebene und gut lesbare «Einführung» FLECHTNERs als geeigneter Wegweiser. – In einer Zeit, in der sich die Wissenschaften immer mehr auffächern und verzweigen, ist die Beschäftigung mit einer verbindenden Wissenschaft eine unbedingte Notwendigkeit, und FLECHTNERs Versuch zu einer allgemeinverständlichen Darstellung muß deshalb dankbar anerkannt werden. Für die synthetische organische Chemie – des Rezensenten Arbeitsrichtung – stellt die Anwendung des Informationsbegriffes den Zugang zum Verständnis molekularprogrammierter Synthesen (H.Sch.) der belebten Natur dar, die einer künftigen Entwicklung zu molekularprogrammierten *In-vitro*-Synthesen vielleicht als Vorbild dienen könnten.

H. Schaltegger

Chemisch-technisches Praktikum. Von W. UPHOFF. XII + 150 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Broschiert DM 18,80. – Das vorliegende Buch enthält in Form von übersichtlich aufgebauten Praktikumsversuchen die wichtigsten klassischen Material- und Werkstoffprüfmethoden, wie die Untersuchung von Wasser und wässrigen Lösungen, von Metallen und Legierungen sowie von Ölen, Brennstoffen und einer Auswahl von Kunststoffen. Ziel des Buches ist es, den Studierenden an Ingenieurschulen und ähnlichen technischen Lehranstalten sowie den in der Berufspraxis stehenden

Chemotechnikern und Chemielaboranten chemischer und metallgewerblicher Richtung einen Überblick über die chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden zu geben und damit allgemein das Verständnis für die praktischen Anwendungsmöglichkeiten chemischer Vorgänge zu wecken. Der Inhalt des Buches entspricht nicht ganz dem Titel, stellen die Stoffprüfungen auf chemischem und chemisch-physikalischem Wege doch nur ein Teilgebiet eines chemisch-technischen Ausbildungsganges dar.

G. Gut

Chemical Carcinogenesis and Molecular Biology. By P. and R. DAUDEL. 158 pages. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Bound 53 s. – This book attempts to assess in a few concentrated chapters the mechanism of the first stages in chemical carcinogenesis from the viewpoint of molecular biology. The vastness and complexity of the field of chemical carcinogenesis as well as the paucity of data available at present in the field of molecular biology relating to chemical carcinogenesis makes such a task extremely difficult. However the authors by limiting the discussion to certain important aspects concerning the interrelation of molecular biology and first stages in chemical carcinogenesis have admirably succeeded in summarizing the essential results and conveying the great importance and need of such investigations. A discussion of the evolution of experimental carcinogenesis and the integration of earlier results and concepts with those of molecular biology make this book valuable not only to the scientist who is actively engaged in experimental carcinogenesis, but also to the molecular biologist who is interested in the enigma of malignant cell transformation. The usefulness of the book is enhanced by a list of references after each chapter, and by an author- and subject index.

Cécile Leuchtenberger

Lehrbuch der Elektrochemie. Von G. KORTÜM, unter Mitarbeit von W. VOGEL. 4., völlig neu bearbeitete Auflage. XVI + 592 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 52,-. – Die vorliegende vierte Auflage unterscheidet sich von der zweiten und dritten viel weniger, als diese von der ersten. In vielen Abschnitten ist der Text unverändert übernommen worden, andere sind überarbeitet und dem heutigen Stande des Wissens angepaßt, und einzelne Abschnitte sind neu dazugekommen, die Gebiete betreffen, die in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, beispielsweise die Definition der Überföhrungszahlen, insbesondere auch bei Salzschnmelzen, die Struktur und das elektrochemische Verhalten von Halbleitern, die Frage nach der Gültigkeit des Modells der Ionenwolke, die Besonderheiten von konzentrierten Lösungen und Salzschnmelzen u. a. Im ganzen gesehen hat aber das Buch seinen Charakter bewahrt und damit auch die Vorzüge beibehalten, die wir seinerzeit bei der zweiten Auflage hervorheben konnten (vgl. *Chimia* 12 [1958] 37). – Wer ein Exemplar einer der beiden vorangehenden Auflagen besitzt, wird dieses noch sehr wohl gebrauchen können, es sei denn, er wäre speziell an jenen Gebieten interessiert, die in der neuen Auflage zum ersten Male berücksichtigt werden. Wer erstmals ein Lehrbuch über Elektrochemie anzuschaffen hat, wird ohnehin zur Elektrochemie von KORTÜM greifen, schon nur deshalb, weil etwas Äquivalentes auf dem Markte sonst nicht vorhanden ist. – Die Seitenzahl hat um ein paar Prozente zugenommen, der Preis leider um wesentlich mehr. Immerhin ist er im Vergleich zu dem, was dem Leser sonst gelegentlich zugemutet wird, noch als annehmbar zu bezeichnen.

K. Huber

Introduction to Graphs and Nomographs. Von J. V. RICHARDS. 161 Seiten. Verlag Iliffe, London 1966. Gebunden 42 s. – Das vorliegende, von einem Nichtmathematiker in ansprechender Form geschriebene Büchlein vermittelt auf einfachem Wege eine Einführung in graphische Methoden zur Darstellung von Funktionen mehrerer Variabler. Dabei wird weniger Wert auf die Untersuchung grundlegender mathematischer Zusammenhänge, als auf die praktische Anwendung gelegt, die der Autor anhand zahlreicher Beispiele vorführt. – Der Leser findet neben einer kurzen, auf Spezialfälle beschränkten Behandlung von Netztafeln eine detaillierte Anleitung zu Konstruktion und Gebrauch von Leiternomogrammen, wobei gewisse elementare Hilfsmittel (Kurvenstreckung, Eichfaktoren, Anwendung von Determinanten) in ausführlicher Form beschrieben sind. Das Buch ist, da Vorkenntnisse nicht vorausgesetzt werden, als Anfängerlektüre gut geeignet.

E. Schmidt

Die Technik der oscillographischen Messungen. Von R. KALVODA. 187 + X Seiten. MDN 29,30, sFr. 32,20. – Unter dem Begriff Oscillographie wird ein elektroanalytisches Verfahren verstanden, bei welchem die inerte Meßelektrode durch einen Wechselstrom genügender Amplitude polarisiert und ihr Potential bzw. dessen zeitliche Ableitung oscillographisch registriert wird. Je nach der gewählten Schaltung resultieren $E-t$ -, $dE/dt-t$ - oder $dE/dt-E$ -Kurven, deren Formmerkmale Rückschlüsse auf die in der Elektrolytphase enthaltenen elektroaktiven Komponenten, ihre Konzentration und ihre elektrochemischen Eigenschaften erlauben. – Die vorliegende Monographie befaßt sich in erster Linie mit der Darstellung experimenteller Aspekte der Methode und behandelt, zum Teil mit ausführlichen Arbeitsvorschriften, eine Reihe praktischer Anwendungen auf anorganische und organische Depolarisatorsysteme. Ein Kapitel ist einem Übungskurs gewidmet. Bedienung und Pflege eines kommerziellen Oscillographiegerätes wird im Detail beschrieben. – Es kann nicht verschwiegen werden, daß die an und für sich reizvolle Methode, die im Prinzip schon seit über zwanzig Jahren bekannt ist, bislang außerhalb des Arbeitskreises von J. HEYROVSKY vergleichsweise wenig Anklang in der analytischen Praxis gefunden hat. Fast 90% der zitierten Literatur stammt von tschechischen Autoren oder wurde in tschechischen Zeitschriften veröffentlicht, und das einzige im Handel erhältliche komplette Gerät zur Durchführung oscillographischer Messungen ist ebenfalls tschechischen Ursprungs. Dabei spielt offenbar der Umstand eine Rolle, daß das Verfahren einerseits bezüglich Einfachheit und Empfindlichkeit bekanntere elektroanalytische Techniken (wie etwa das klassische Gleichspannungspolarographie- oder das Square-wave-Verfahren) nicht übertrifft, und daß andererseits die volle Ausnutzung seiner potentiellen Möglichkeiten zur Untersuchung von Zwischen- und Folgeprodukten der Elektrodenreaktion oft durch beträchtliche Interpretationsschwierigkeiten behindert wird. Vielleicht vermag das vorliegende Werk dazu beizutragen, bestehende Bedenken gegen die Methode zu zerstreuen und ihr zu größerer Publizität zu verhelfen. E. Schmidt

Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Von H. AUERHOFF unter Mitarbeit von J. KNABE. 4., neubearbeitete Auflage. XIII + 517 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966. Gebunden DM 48,-. – In der *Chimia* 16 (1962) 423 wurde ausführlich über das damals neu erschienene Lehrbuch von AUERHOFF berichtet. Heute liegt das Werk schon in vierter, neubearbeiteter Auflage vor, doch hat der Charakter des Buches keine Änderung erfahren. – Die grundlegenden Kenntnisse in anorganischer und organischer Chemie werden vorausgesetzt. Dadurch gewinnt der Autor Raum, um sich spezifisch auf die Pharmazeutische Chemie zu konzentrieren. Der Umfang des Werkes nahm nicht wesentlich zu, da ältere Arzneimittel und Methoden gestrichen wurden, um aktuelleren Platz zu machen. Das steht in Zusammenhang mit der Orientierung auf das DAB 7. – Die anorganischen Stoffe werden nach dem Periodensystem behandelt. Die klare Gruppierung erlaubt es, den Text vielfach auf ein Minimum zu reduzieren. – Im organisch-chemischen Teil wird zum Teil nach dem Kohlenstoffgerüst und den funktionellen Gruppen, zum Teil nach pharmakologischen Gruppen gegliedert. Die Berücksichtigung der pharmakologischen und toxikologischen Seite ist sehr zu begrüßen, ebenso die Betonung der Analytik. So ist, z.B. neu die Zusammenstellung von Basenbestimmungsmethoden oder die Polarographie. – Das Sachregister hat gegenüber der ersten Auflage von 19 Seiten auf 34 Seiten zugenommen. Der «Auerhoff» ist zu einem sehr beliebten Nachschlagewerk für Arzneistoffe geworden. Für den Pharmazeuten im Fachstudium, für den Apotheker oder den Chemiker in der Praxis ist das Lehrbuch von AUERHOFF und KNABE sehr wertvoll. Die Ausstattung des Buches durch den Verlag ist ausgezeichnet. A. Bürgin

Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Von HOPPE-SEYLER/THERFELDER. Für Ärzte, Biologen und Chemiker. 10. Auflage. Herausgegeben von K. LANG und E. LEHNARTZ, unter Mitarbeit von O. HOFFMANN-OSTENHOF und G. SIEBERT. Sechster Band, Teil C: Enzyme. XII + 998 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 396,-. – Der Teil C beschließt die Besprechung der Enzyme. Zuerst wird die Behandlung der Klasse der Hydrolasen fortgesetzt, von denen eine Anzahl bereits im vorausgegangenen Teil B besprochen worden waren. Bei den Hydrolasen liegt das Schwerkraft auf den Peptidasen (Exo- und Endopeptidasen). Es folgt dann ein Kapitel über die Gerinnungsfaktoren, das zugleich die Komponenten des fibrinolytischen Systems einschließt. Weiter finden sich Berichte über Amidasen, Allantoinase, Deaminasen (von Purinen, Pyrimidinen, Nukleosiden und Nukleotiden), Anhydrid-hydrolysierende Enzyme und Phosphoamidase,

Adenosintriphosphatasen, Inosindiphosphatase und Dinucleotid-Pyrophosphatasen. Die Klasse der Lyasen umfaßt u. a. Aminosäure-decarboxylasen und verwandte Aminosäure-Lyasen. Aldolasen, Kohlenensäureanhydratase, Phosphopyruvat-Hydratase, Enzyme des Catabolismus des Cysteins und seiner Derivate usw. Aminosäure-Racemasen, Mutarotase und Isomerasen von Kohlehydraten sind in der Klasse der Isomerasen zusammengefaßt, während die Klasse der Ligasen die Beschreibung von Glutamin-Synthetase und -Transferase einschließt. Ein Nachtragskapitel enthält einen Bericht über Kallikrein und Ergänzungen zu den Beiträgen über Carboxylester-Hydrolasen und Phosphoester-Hydrolasen. Den Schluß des Teiles C bildet ein ausführliches Namen- und Sachregister, das ebenfalls die Angaben für die Teile A und B enthält. Auch in diesem Band haben über dreißig Autoren ihre Kenntnisse zu einer umfassenden Einheit zusammengefügt. Mit dem Teil C ist die Behandlung der Enzyme, die sich über drei Bände erstreckt, abgeschlossen. Sie darf als abgerundetes Werk betrachtet werden, das seinesgleichen sucht, vermittelt es doch das Wissenswerte über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Bestimmungsmethoden der Enzyme. Die Zugänglichkeit dieser Daten und das umfangreiche Literaturverzeichnis machen mühsame und zeitraubende Sucharbeit in Bibliotheken hinfällig. Die Anschaffung dieses Werkes kann allen, deren Arbeitsgebiete die Enzymchemie berührt, bestens empfohlen werden.

Egon E. Rieckl

Polarographic Techniques. Par L. MEITES. Second Edition. XVIII + 752 pages. Interscience/Wiley, New York/London 1965. Relié toile 147 \$. – La seconde édition des techniques polarographiques vient de paraître, dix ans après la première. Que de chemin parcouru depuis! aussi l'auteur a-t-il profondément modifié et augmenté son ouvrage (en fait il renferme trois fois plus de pages). Les plus récents perfectionnements s'y trouvent et la bibliographie va jusqu'en 1965, et même dans certains cas 1966. – Nous regrettons pourtant que le livre sur les réactions électrochimiques de CHARLOT ne soit pas cité, car c'est une excellente introduction aux méthodes d'électroanalyse. – L'auteur donne plus qu'il ne promet, car outre la technique, plus de 200 pages sont consacrées à la théorie. De la masse des travaux effectués dans ce domaine l'auteur a en tirer les caractères essentiels et il en a fait une synthèse remarquable, dépourvue de tous les détails inutiles. – Les principaux chapitres de ce livre sont: notion et application de la polarographie, les polarographes et autres dispositifs connexes, le courant limite (résiduel, migration, diffusion) et les facteurs qui l'affectent, les méthodes de mesure de la hauteur des vagues, le courant cinétique et catalytique, une théorie de la courbe potentiel-courant, l'interprétation du potentiel $E_{1/2}$, les maximums et leur élimination. Viennent ensuite l'analyse quantitative, méthodes directes et indirectes, la technique de l'analyse pratique, les interpolations, la titration ampérométrique et les techniques voisines (coulométrie, goutte pendante, chronopotentiométrie). – Citons encore un chapitre qui se trouvait déjà dans la dernière édition et qui rend de grands services aux débutants; les troubles dans les circuits polarographiques, les moyens de les déceler et d'y remédier. – En fin de volume, un très grand nombre de tableaux renferment les caractéristiques polarographiques des substances inorganiques et organiques. – Peut-être aurait-il été intéressant dans un chapitre d'introduction de donner les bases sur lesquelles reposent la quasi totalité des méthodes d'électroanalyses: les courbes potentiel-courant et leur interprétation. – De toute façon c'est un excellent ouvrage à recommander. D. Monnier

Topics in Phosphorus Chemistry, vol. 3. Publié par E. J. GRIFFITH et M. GRAYSON. 439 pages. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Relié toile 140 s. – Ce nouveau, troisième volume de cette série tient les promesses des deux premiers volumes en ce qui concerne l'intérêt et l'utilité des textes proposés. Cette fois, il contient seulement deux contributions dont la seconde, de 340 pages, pourrait constituer à elle seule un volume. – Dans la première contribution, C. WALLING (Department of Chemistry, Columbia University, New York) et M. S. PEARSON (Walling College, Norton, Mass.) exposent sur 56 pages d'une manière très complète l'état actuel de nos connaissances sur les réactions des composés organo-phosphorés, dans lesquelles interviennent – de façon certaine ou avec une grande probabilité – des radicaux avec un atome de P qui est radicalaire. C'est une revue très claire qui résume tout ce qui a paru jusque vers le milieu de 1964. Quelques rares fautes d'impression – p.ex. page 49, réaction 119b, la formule du premier membre – elle devrait représenter le produit formé selon la réaction 119a – est fautive. Heureusement, ces fautes sont telles qu'un lecteur attentif les corrige facilement. – La seconde

et très importante monographie de D. F. C. CORBRIDGE (Associated Chemical Companies Ltd., Harrogate, Yorkshire) est consacrée à nos connaissances (acquises jusque vers le milieu de 1965) dans le domaine de la structure moléculaire et cristalline des composés du phosphore. C'est une compilation remarquable par sa clarté et par son étendue (1364 références!), qui est une mine de renseignements et une source d'inspiration pour de nouvelles recherches. Si cette étude porte avant tout sur les composés minéraux, les composés organiques – beaucoup moins étudiés au point de vue de la forme exacte de leurs édifices moléculaires – ne sont nullement négligés. Certaines lacunes, non pas de l'auteur mais bien dans les recherches effectuées, sont assez frappantes; c'est ainsi que l'acide phosphoreux et ses sels semblent être encore une *terra incognita* à ce point de vue. De nouveau la présentation du texte est très soignée et les fautes d'impression sont très rares (p. ex. dans une liste de données cristallographiques de quelque 300 orthophosphates, il y en a un dont la formule est donnée sans phosphore; le corps $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ figure deux fois dans ce tableau à 7 pages de distance avec les mêmes données numériques mais avec des références différentes qui se complètent évidemment). L'auteur de ces lignes a été surpris de voir que le sel phosphorique $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (dont BERTHELOT a déjà décrit un hydrate) est bien cité, lors des généralités sur les *ortho*-phosphates alcalinotereux, comme étant connu, mais qu'on ne trouve aucune précision concernant ce corps plus loin ni dans le texte ni dans les tableaux. Cette monographie fait ressortir l'extraordinaire richesse de la chimie du phosphore qui donne des composés avec presque tous les éléments, et qui porte sur des molécules simples aussi bien que sur des macromolécules à structure très compliquée; elle fait également ressortir combien les méthodes physiques sont devenues efficaces, voire indispensables, dans la chimie moderne tant minérale qu'organique.

E. Cherbuliez

Standardmethoden der praktischen Chemie. Hauptgruppe: Präparative Methoden der organischen Chemie, Arbeitsvorschriften für Unterricht und Praxis. Herausgegeben von E. POULSEN NAUTRUP. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. Lieferung 1b: *Allgemeine Arbeitstechnik II*, VIII + 54 Seiten, DM 5,90; Lieferung 1c: *Allgemeine Arbeitstechnik III*, VIII + 50 Seiten, DM 5,90. Bearbeitet von JÜRGEN GÖMANN, DIETER HOPPE und ERNST POULSEN NAUTRUP. – Die vorliegenden beiden Lieferungen (frühere vgl. *Chimia* 19 [1964] 117, 317, 20 [1966] 192) behandeln die Stofftrennung, die Stoffreinigung und die Stoffprüfung. Es ist erstaunlich, welche Fülle von Informationen auf engstem Raum Platz finden. Vorgängig der Stoffisolierung und Charakterisierung findet sich ein Schlußkapitel über das Arbeiten mit Gasen. Die Beschreibung der Funktion und Handhabung ist von minutiöser Genauigkeit bei optimaler Übersichtlichkeit. Auf nur 11 Seiten ist die Filtration, auf 24 Seiten die Destillation in allen ihren Abarten aufgeführt. Bei klarer Darstellung ist hier eine beinahe erschöpfende Fülle laboratoriumstechnischer Details zusammengedrängt. Die Reihenfolge der Trennungs- und Reinigungsoperationen wird vom Gesichtspunkt der fortschreitenden Reingewinnung aus dargestellt. So folgen die Erläuterungen zur fraktionierten Destillation erst nach denjenigen über das Umkristallisieren. Eine kurze, aber saubere Darstellung findet der theoretische Teil der Kolonnendestillation. Aus dem Kapitel Trocknung von Flüssigkeiten möge noch das Trocknen mit Molekularsieben hervorgehoben werden. – Jeder Lieferung ist ein Verzeichnis der Arbeitsvorschriften beigelegt. Redaktion und Ausstattung dieser Lieferungen sind mit der gleichen Sorgfalt ausgeführt worden wie die bisher erschienenen.

H. Schaltegger

Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band III: Französisch-Deutsch. Von A. M. WITTFORT. XVI + 768 Seiten. Verlag Hanser, München 1967. Kunststoffeinband DM 124,- (bei Subskription auf das Gesamtwertk von 6 Bänden DM 112,-). – Nach dem Erscheinen des *Kunststofftechnischen Wörterbuches Deutsch-Französisch* im Jahre 1962 liegt nun der lang erwartete Band III *Französisch-Deutsch des Kunststofftechnischen Wörterbuches* von A. M. WITTFORT vor. Gegenüber dem Deutsch-Französischen Band ist die Neuerscheinung wesentlich umfangreicher geworden und umfaßt nicht weniger als 768 Seiten. Auf den behandelten Stoff wirkt sich dies sehr günstig aus, indem neben den modernen Klebstoffen und Überzügen auch die verstärkten Kunststoffe, das Textil- und Kautschukgebiet, die Schäume und die Verarbeitungsmaschinen wesentlich ausführlicher behandelt werden konnten. Dabei wurden auch alle wesentlichen Neuentwicklungen berücksichtigt, wie Angaben über Kunststoffe im Raketenbau, Neuentwicklungen beim Schweißen, Beschichten und Strangpressen. Die Gliederung des Bandes ist ähnlich wie im Deutsch-Französischen Teil und umfaßt praktisch alle wichtigen, für den Kunststoffchemiker und Kaufmann notwendigen Begriffe.

Besonders zu begrüßen sind die illustrierten Angaben über die Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen, die Beschichtungsapparate, die Zerkleinerungsmaschinen, die Wickelverfahren, die Glasfasern, die Verformungsverfahren für Halbzeug, die Mischer, Pressen, Trockner und die verschiedenen Verarbeitungsverfahren. Die zum Teil sehr instruktiven Zeichnungen machen das Werk auch für den Kunststoffverarbeiter wertvoll. Jeder, der sich mit ausländischer Literatur auf dem Gebiet der Kunststoffe beschäftigt, wird das Erscheinen dieses Werkes warm begrüßen.

H. Hopff

Treatise on Analytical Chemistry, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 13. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XXII + 528 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 160 s. – Funktionelle Gruppen werden üblicherweise nach ihrem chemischen Verhalten klassiert; dementsprechend denkt man bei der Analytik funktioneller Gruppen meist nur an «nasse» chemische Methoden. Daß diese Betrachtungsweise heute nicht mehr zutreffend ist, zeigt der vorliegende Band, der der Analyse funktioneller Gruppen in organischen Molekülen gewidmet ist. Neben den bewährten, in der Routine üblichen Bestimmungsmethoden für aktiven Wasserstoff, C-Methyl, Carbonyl, Carboxyl, phosphorhaltige Gruppen und Derivaten des zweiwertigen Schwefels sind auch eine große Anzahl mehr instrumenteller Methoden (IR, NMR, Raman-Spektroskopie, MS, UV, Röntgenstrahlenbeugung, elektrochemische Methoden usw.) sowie die wesentlichen Unterscheidungs-, Trennungs- und Aufarbeitungsmethoden angegeben. Wie in allen bisher erschienenen Bänden dieser Reihe werden die jeweils empfohlenen Bestimmungsmethoden sehr eingehend beschrieben und kritisch gewürdigt. Außerdem wird auf die besonderen Probleme hingewiesen, die bei der Analyse technischer und biochemischer Produkte auftreten. – Diese ausgezeichnete Zusammenstellung von Daten, Methoden und Ausführungsvorschriften wird vor allem dem in der Praxis stehenden Chemiker manche brauchbare Anregung zur Lösung analytischer Probleme geben.

J. T. Clerc

Organische Chemie. Von J. KUNISCH, L. DÖHRING und G. HERMANN. 2., verbesserte Auflage. 459 Seiten. Deutscher Verlag für Kunststoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 19,80. – Dieses Lehrbuch der organischen Chemie ist so aufgebaut, daß es dem Ingenieurstudenten im Rahmen seines Fachstoffes die Grundlagen der organischen Chemie leichtfaßlich und auf moderner theoretischer Grundlage vermittelt. Zahlreiche Aufgaben und Kontrollfragen am Ende jedes Abschnittes spornen den Studierenden an, sich selbst zu prüfen, ob der vorangegangene Stoff verstanden worden ist oder nicht. Gerade weil das Werk um einiges über den Stoffumfang des Lehrplanes an deutschen Ingenieurschulen hinausgeht, ist es mehr als nur ein wertvolles Hilfsmittel, das den Studenten befähigt, sich auf dem Gebiete der organischen Chemie diejenigen Kenntnisse anzueignen, die für seinen späteren Beruf notwendig sind.

E. Rey

The Amino Sugars. The Chemistry and Biology of Compounds Containing Amino Sugars. Edited by E. A. BALAZS and R. W. JEANLOZ. Vol. IIB: Metabolism and Interactions. XVIII + 516 pages. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 22,00. – Ce volume est le deuxième paru du traité en quatre volumes sur les sucres aminés. Il est regrettable qu'en raison de difficultés techniques éditoriales l'ordre logique n'ait pu être respecté, ce qui fait que ce volume IIB, de caractère biochimique et biologique, paraît avant les volumes IA et IB qui seront consacrés aux aspects purement chimiques. Dans le compte rendu du volume IIA (*Chimia* 20 [1966] 69) nous disions tout l'intérêt que le volume IIB devrait présenter pour le biochimiste non spécialisé. Cet espoir n'a pas été déçu. Sur les 14 chapitres de ce volume, 8 sont consacrés aux divers aspects du métabolisme des sucres aminés, des aminopolysaccharides, des glycoprotéides, des glycolipides, ainsi qu'à divers enzymes qui interviennent dans la dégradation de ces substances. On décrit d'autre part l'effet activateur ou inhibiteur sur divers enzymes des aminopolysaccharides et d'autres polyanions, ainsi que des modifications physiques et chimiques des aminopolysaccharides causées par des radiations et par des systèmes d'oxydoréduction. Un autre chapitre traite des problèmes immunochimiques. Enfin, les deux derniers chapitres exposent les interactions, d'une importance et d'un intérêt biologiques évidents, entre les sucres aminés ou les macromolécules qui les contiennent et les virus, les cellules et les tissus. Tous ces exposés sont présentés par des spécialistes compétents et donnent un tableau complet et à jour de l'état de ces questions. Il est certain que cet ouvrage sera une «bible» pour tous ceux, spécialistes et non spécialistes, qui s'intéressent à ces domaines importants.

Th. Posternak

Methoden der organischen Chemie. (Houben-Weyl). 4. völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band VI/4: Sauerstoffverbindungen I, Teil 4. XLVIII + 787 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1966. Gebunden DM 220,- (Subskriptionspreis DM 198,-). – Vor etwas mehr als einem Jahr hatten wir die Gelegenheit den dritten Band der Sauerstoffverbindungen an dieser Stelle zu besprechen. – Der vorliegende vierte Band umfaßt neun Beiträge, von denen der umfangreichste, über sechsgliedrige, zyklische Äther, mehr als dreihundert Seiten aufweist. Auf die große Bedeutung der Neuausgabe des Houben-Weyl ist schon damals hingewiesen worden. Sieben der neun Kapitel sind unter direkter Mitwirkung des Herausgebers und der Mitarbeiter seines Institutes entstanden. In mehreren Beiträgen sind jedoch Mitarbeiter der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Bayer-Werke, maßgebend beteiligt. – Auch ohne spezielles Reaktionen- oder Schlagwortregister ist mit Hilfe des ausführlichen Sachregisters und der Inhaltsangabe, die freilich direkt hinter dem Titelblatt stehenden sollte, der gesuchte Reaktionstyp leicht auffindbar, denn das rasche Auffinden analoger Reaktionen zu einer durchzuführenden neuartigen Synthese scheint uns immer noch die Hauptaufgabe des Houben-Weyl zu sein. Band VI/4 bringt folgende Synthese-Gebiete: sechsgliedrige, zyklische Äther mit 1 Sauerstoffatom, im wesentlichen demnach Pyrane, Dihydropyrane und Tetrahydropyrane, sowie Benzopyrane; dann sechsgliedrige, zyklische Äther mit zwei Sauerstoffatomen. In einem weiteren Abschnitt werden Umwandlungen sechsgliedriger zyklischer Äther mit einem, anschließend solche von Äthern mit zwei Sauerstoffatomen, insbesondere also Ringöffnungen und Ringveränderungen behandelt. – Das zweite Kapitel umfaßt das Gebiet der Tetrahydropyrane, Dihydropyrane und 2-H-Pyrane mit Acetalstruktur, sowie die 1,4-Dioxane und Dioxene mit Acetalstruktur sowie die Umwandlung solcher Stoffe mit Acetalstruktur, ein sehr wichtiges Kapitel, mit einem großen Reichtum an sorgfältig zusammengetragenen Reaktionen. Mit siebengliedrigen, zyklischen Äthern befaßt sich das dritte Kapitel. Kurz zusammengefaßt findet sich sodann das Wissenswerte über Oxepane und Dioxepane mit Acetalstruktur sowie über zyklische Äther mit 8 und mehr Ringgliedern. Im sechsten Abschnitt finden sich zyklische Äther mit 1,4-O,N-Struktur, mit 1,4-O,S-Struktur und sinngemäß im siebten Abschnitt deren Acetale. Weiter wird in einem achten Kapitel das Gebiet der Brückenäther vorgelegt, an welches sich die Brückenacetale anschließen. – Unnötig auf die außerordentliche Sorgfalt im Druck von Text und Formeln in diesem Buch hinzuweisen, unnötig wohl auch zu erwähnen, daß der Houben-Weyl zum Rüstzeug jeder chemischen Bibliothek gehört.

A. Marxer

Organic Syntheses, Vol. 45. Herausgegeben von W. G. DAUBEN. X + 118 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 40 s. – Seit geraumer Zeit liegt wieder eine Sammlung neuer Herstellungsverfahren interessanter Verbindungen vor, von denen einige hier genannt sein mögen. Butenolid, Cyclohexandion, Pentamethyldiaziridin, Bromäthylbenzol, 3-Phenylsydnon, 1,1,3-Trichlor-n-nonan, Triphenylaluminium usw. Darunter sind wieder eine Reihe Verbindungen als Beispiele für allgemeiner anwendbare Methoden, wie die selektive Spaltung einer Carbomethoxygruppe mit Lithiumjodid in Collidin zu 2-Benzyleyclopentanone, die Anwendung von Jones Reagens (Chromsäure/Aceton) zur milden Oxydation sekundärer Alkohole im Falle von Cyclooctanon und Nortricyclanon, die oxydative Kupplung monosubstituierter Acetylene mit Kupferacetat-Pyridin-Reagens z. B. zu Diphenyldiacetylen und andere mehr, wie von W. G. DAUBEN im Vorwort erwähnt wurde. Im übrigen ist die Buchreihe so gut bekannt, daß sie keiner weiteren Empfehlung bedarf.

H. Schaltegger

Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Von H. ULICH, neu bearbeitet von W. JOST. 16., neubearbeitete Auflage. XVIII + 482 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966. Ganzleinen DM 29,40. – Nachdem vor nicht allzu langer Zeit die 12. bis 13. Auflage an dieser Stelle besprochen wurde (*Chimia* 14 [1960] 294), liegt heute bereits die 16. Auflage vor. Beweis genug, daß das Lehrbuch nach wie vor zu den beliebtesten und erfolgreichsten gehört. Wiederum hat die neue Auflage eine ganze Reihe von Ergänzungen und Änderungen aufzuweisen. Erwähnt seien Zahlenbeispiele über Gasreaktionen, Abschnitte im Kapitel Kinetik und im Anhang eine sehr nützliche Betrachtung über Intensitäts- und Extensitätsgrößen sowie wesentlich erweiterte Tabellen thermodynamischer Daten. – Inkonsequent erscheint dabei das Folgende: Auf Seite 12 steht ausdrücklich: «Heute hat die Kalorie nur noch historische Bedeutung. Als Energieeinheit ist allgemein das Joule akzeptiert.» In den Tabellen im Anhang sind jedoch die Zahlenwerte in Kalorien notiert (bei einzelnen Tabellen ist

am Kopf der Umrechnungsfaktor cal/Joule angegeben) und im Text, insbesondere auch im Kapitel Gasreaktionen wird durchwegs in Kalorien gerechnet. – Wenn man schon die Chemiker dazu umzuerziehen will, als Energiemaß nicht mehr die ihnen seit Jahrzehnten vertraute Kalorie, sondern das Joule zu verwenden, so muß man in Gottes Namen einmal damit anfangen, und ein Lehrbuch, das sich an die Studierenden – die Generation der Chemiker von morgen – wendet, wäre nicht der schlechteste Ort dazu. Sehr erfreulich ist, daß trotz der guten Ausstattung der Preis des Buches bescheiden geblieben ist.

K. Huber

Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry for the Period 1963–1964. Herausgegeben von N. KHARASCH und W. WOLF. X + 326 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden £ 5 5 s. – Bereits liegt der dritte Band des von N. KHARASCH und W. WOLF zusammengestellten und herausgegebenen Index vor. Prinzipiell unterscheidet er sich nicht von seinen Vorgängern, indem Aufbau und Auswahl grundsätzlich gleichgeblieben sind. Es braucht daher hier in bezug auf das Gesamturteil über diesen Band nur auf die an dieser Stelle erschienene Rezension über den ersten Index für die Jahre 1940–1960 verwiesen zu werden. Während aber damals eine Zeitspanne von zwanzig Jahren in einem Band von 345 Seiten referiert werden konnte, wird jetzt ungefähr die gleiche Seitenzahl (326) für zwei Jahre gebraucht. Damals wurden beispielsweise 50 Zeitschriften und andere Periodica erfaßt, heute sind es schon 83, immer noch eine recht beschränkte Auswahl natürlich. Ja, schon nur gegenüber dem letzten Index (für die Jahre 1961 und 1962) weist der vorliegende etwa 20% mehr Literaturhinweise auf. Alles in allem ist auch der vorliegende Band wiederum auf Grund der übersichtlich dargebotenen Information, deren Zugänglichkeit noch durch ein gutes Autoren- und Sachregister erleichtert wird, eine außerordentlich wertvolle Publikation, die zur Anschaffung nur empfohlen werden kann. Der Index für die Jahre 1965–1966 ist, wie im Vorwort erwähnt wird, bereits in Vorbereitung.

O. Stamm

Technique of Inorganic Chemistry. Von H. B. JONASSEN und A. WEISSBERGER. Vol. VI. 271 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1966. Gebunden 84 s. – Der vorliegende VI. Band der Reihe umfaßt zwei Teilgebiete: Dampfdruckmessungen (R. COOPER, D. R. STRANKS) und Experimentiertechnik bei hohen Drücken (S. E. BABB, jun.). – Im ersten Teil (82 Seiten) werden die verschiedenen Methoden der Dampfdruckmessung für reaktive und korrodierende flüchtige Stoffe, für schwer- (10^{-1} bis 10^{-6} mm Hg) und schwerstflüchtige Stoffe ($< 10^{-6}$ mm Hg), die Molekulargewichtsbestimmung von Dämpfen und, leider äußerst knapp, die Berechnung thermodynamischer Größen auf Grund von Dampfdruckdaten besprochen. – Der zweite Teil (182 Seiten) behandelt nacheinander die Theorie des dickwandigen Zylinders unter hohem Innendruck und die Hochdruck-Experimentiertechnik bei der Untersuchung flüssiger, bzw. fester Phasen, wobei den flüssigen Phasen am meisten Platz eingeräumt wird. Die Abhandlung beschränkt sich ausschließlich auf Methoden, welche im Laboratorium ausgeführt werden können, nicht aber auf industrielle Anwendungen. – Ein ausführliches Literaturverzeichnis mit 100 Zitaten für den ersten und 215 Zitaten für den zweiten Teil ergänzt das wertvolle Nachschlagewerk.

H. Arm

Kingzett's Chemical Encyclopaedia. Herausgegeben von D. H. HEY. 9. Auflage. XII + 1092 Seiten. Verlag Bailliers, Trindall & Cassel, London 1966. Gebunden £ 7 10 s. – Die erste Auflage dieses Nachschlagewerkes erschien 1919. Nun liegt die neunte Auflage (1966) vor, welche über schätzungsweise 3000 Stichwörter Auskunft gibt; ein Index verzeichnet etwa 3800 Ausdrücke, welche nur unter einem Synonym oder in einem Artikel über ein anderes Stichwort figurieren (zum Vergleich sei daran erinnert, daß H. Römpp's *Lexikon* zwischen 1947 und 1966 sechs Auflagen erlebte und heute 7400 Seiten und 37000 Stichwörter umfaßt). Es finden sich Beschreibungen der Eigenschaften, Herstellungsmethoden und Verwendungen der Elemente und wichtigsten anorganischen und organischen Verbindungen und chemisch-technischen Produkte. Besonders nützlich für den englischsprechenden Leser werden die kurzen Darstellungen über einzelne Probleme wie Chromatographie, Extraktion, Isomerien, Polarographie usw. sein. Längeren Artikeln sind Hinweise auf zusammenfassende, leicht zugängliche Werke beigegeben. Im deutschen Sprachbereich kann das Werk dazu dienen, einen im Englischen unverständlichen Begriff rasch zu erklären. – Das Buch ist, wie auch der Herausgeber in seinem Vorwort bemerkt, vor allem für Ingenieure, Ärzte, Lehrer usw. gedacht, welche Chemie als Hilfswissenschaft beanspruchen. Sonst wäre es kaum erklärlich, weshalb beispielsweise bei allen sechs aufgeführten Opium-Alkaloiden nur eine Summenformel,

gefolgt von der Beschreibung "white crystalline solid", Hinweisen auf die Löslichkeit und der Angabe des Schmelzpunktes steht. Die Wiedergabe der weit aufschlußreicheren Strukturformel wäre wünschenswert; die Funktionsweise eines Bunsenbrenners ließe sich ebenfalls leichter mit einer Abbildung als mit Worten erläutern. Schließlich ist es bedauerlich, wenn der Ausdruck "orbital" etwa unter den Stichwörtern "Benzene" und "Ligand field theory" verwendet, aber nirgends erklärt wird.

J. J. Morgenthaler

Analytische Methoden der anorganischen Chemie. Vereinfachter qualitativer Analysengang. Bearbeitet von T. L. ACKERMANN. Standardmethoden der praktischen Chemie, herausgegeben von E. POULSEN NAUTRUP. Bestell-Nr. 4554. Verlag Vieweg, Braunschweig 1966. – Es handelt sich bei der vorliegenden Broschüre um eine präzise abgefaßte, durch zweckmäßige Illustrationen anschaulich gestaltete Kurzanleitung zur Ausführung einfacher qualitativer Analysen. Alle Operationen sind ausführlich erläutert, wobei sich die graphische Unterteilung in «Arbeitsvorschriften» und «Erklärungen» recht vorteilhaft ausnimmt. Wer sich mit der Ausbildung von Laboranten befaßt, wird die Anschaffung dieses Büchleins sicher in Erwägung ziehen.

P. Schindler

Reaktionen in und an festen Stoffen. Von K. HAUFFE. 2., erweiterte Auflage. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band II. XII + 968 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 148.–. – Die theoretischen Fortschritte der letzten Jahre und die zunehmende Bedeutung seltener Metalle und der Halbleiter machen sich in einer Erweiterung dieses bewährten Standardwerkes um 270 Seiten bemerkbar. Das neu Hinzugekommene ist homogen eingearbeitet worden, und die Stoffdarbietung läßt an Klarheit kaum zu wünschen übrig. Vom fachlichen Standpunkt aus unwesentlich, aber doch erwähnenswert ist die gute Lesbarkeit des Textes. Der Einleitung und einem Abschnitt über Fehlordnungerscheinungen folgen die Kapitel über Fehlordnung und elektrisches Verhalten der Kristalle sowie über Randschichterscheinungen und Chemisorption, die beide den neusten Kenntnissen angeglichen sind. Neu hinzugekommen sind namentlich einzelne Abschnitte über die Elektrochemie der Ionenkristalle und über die Gas-Halbleiter-Wechselwirkung. Das 5. Kapitel über Diffusionsvorgänge in festen Stoffen wurde, unter Mitarbeit von C. SEIFFERT, umgearbeitet und beträchtlich erweitert. Diffusionssysteme mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten werden ihrer Bedeutung gemäß wesentlich ausführlicher behandelt als in der 1. Auflage. Im Kapitel über Oxydationsvorgänge an Metallen und Legierungen ist nun die Literatur bis 1965 verarbeitet. Das 7. Kapitel über die Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung ist um einen Abschnitt über die Thermodynamik und Kinetik der Zersetzung einfacher Kristallverbindungen erweitert worden. Somit ergibt sich ein zwangloser Übergang zur Besprechung von Reduktions- und Röstprozessen (Kap. 8). Obschon dieses Buch kein Nachschlagewerk ist, sollte das Sachverzeichnis ausführlicher sein. – Wie K. HUBER in der Rezension der 1. Auflage (*Chimia* 9 [1955] 191) am Beispiel der Zinkoxydation gezeigt hat, ist eine ausschließliche Deutung von Oxydationsvorgängen auf Grund der Fehlordnungstheorie unvollständig. Auch in der sonst gründlich überarbeiteten 2. Auflage werden morphologische Aspekte immer noch zu sehr vernachlässigt. Eine Interpretation der Eisenoxydation durch Diffusionsvorgänge in der α -Fe₂O₃-Schicht (S. 725) ist bis zu Temperaturen von mindestens 250° unzulänglich, da sich unter diesen Bedingungen keine kompakte Fe₂O₃-Schicht bildet (vgl. *Corros. Sci.* 6 [1966] 301).

R. Grauer

Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von F. G. A. STONE und R. WEST. X + 422 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. – Der vierte Band *Advances in Organometallic Chemistry* enthält im ersten von total sechs Kapiteln eine Arbeit über die Chemie von Verbindungen mit Silicium-Silicium; Germanium-Germanium-, Zinn-Zinn- bzw. Blei-Blei-Bindungen (Verfasser: H. GILMAN, W. H. ATWELL und F. K. CARTLEDGE). Dabei werden die einzelnen Verbindungsklassen sowohl nach chemischen (Herstellung, Reaktionen) als auch physikalischen Gesichtspunkten (spektroskopische Daten, Bindungslängen, Bindungswinkel usw.) erschöpfend behandelt. Das anschließende, ebenso klar aufgebaute Referat von P. M. MATTLIS über Cyclobutadien-Metall-Komplexe befaßt sich mit den metallorganischen Aspekten des faszinierenden Cyclobutadienproblems. Im dritten Kapitel gibt W. R. CULLEN eine Übersicht über die Chemie der organischen Arsenverbindungen, die wiederum gegliedert ist in einen präparativen (Aufbau und Spaltung von Arsen-Kohlenstoff-Bindungen) und einen physikalischen Teil (Röntgenstrukturanalyse, Bindungslängen, Spektroskopie usw.). Auf die teilweise sehr interessanten pharmakologischen Eigenschaften der

Organo-Arsen-Verbindungen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen. Im weiteren enthält der Band eine Abhandlung von R. F. HECK über die Herstellung und die Reaktionen von Alkyl- sowie Acylkobalttetracarbonylen sowie eine Zusammenstellung der bekannten Metallkomplexe mit sieben bzw. achtegliedrigen ungesättigten Kohlenstoffringen als Liganden (Verfasser: M. A. BENNET). Dabei wendet sich vor allem die zuletzt erwähnte Arbeit, die sich mehr oder weniger in einer Aufzählung der bekannten Verbindungen erschöpft, nur an einen eng begrenzten Kreis von Spezialisten. Demgegenüber dürfte das letzte Referat von R. E. DESSY und W. KITCHING über Mechanismen von metallorganischen Reaktionen auch für den nicht fachkundigen Organiker lesenswert sein, obwohl unter dem zu allgemein gewählten Titel nur Reaktionen von Lithium-, Magnesium-, Quecksilber-, Bor- und Siliciumverbindungen behandelt werden.

H. Wehrli

Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Von E. L. ELIEL. Übersetzt und bearbeitet von A. LÜTTRINGHAUS und R. CRUSE. XVI + 594 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 68.–. – Lehrbücher, die das weitschichtige Gebiet der Stereochemie behandeln, gibt es nur sehr wenige. Während einiger Jahre war GEORG WITTIG, *Stereochemie* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig), das einzige Lehrbuch, das ausschließlich diesen Aspekten der Chemie gewidmet war. Die Fortschritte, die in den beiden letzten Jahrzehnten erzielt werden konnten, wurden in einzelnen Monographien (M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*; M. HANACK, *Conformation Theory*, u. a.) referiert. In englischer Sprache sind in den vergangenen fünf Jahren zwei Stereochemie-Lehrbücher erschienen (K. MISLOW, *Introduction to Stereochemistry*, und E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Organic Compounds*). Von diesen beiden liegt nun das Buch von ELIEL in einer von A. LÜTTRINGHAUS und R. CRUSE ins Deutsche übertragenen und erweiterten Form vor. Die Qualitäten und der Inhalt der englischen Fassung sind bei deren Besprechung (*Chimia* 17 [1963] 63) referiert und gewürdigt worden. Der deutsche Text ist gegenüber dem englischen in einigen Kapiteln erweitert und ergänzt. Es sind dabei neueste Arbeiten, wie z. B. die Aufklärung der Konfiguration von optisch aktiven Alkoholen nach HOREAU oder die mathematische Behandlung asymmetrischer Synthesen nach UGI und RUCH, berücksichtigt. Dem Autor, den Übersetzern und dem Verlag Chemie ist zu danken, eine fühlbare Lücke in der deutschen Chemieliteratur mit einem vorzüglichen Lehrbuch geschlossen zu haben.

O. Schindler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Symmetrie in der Chemie. Anwendung der Gruppentheorie auf chemische Probleme. Von H. H. JAFFÉ und M. ORCHIN. Übersetzung von E. FLUCK. 186 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1967. Gebunden DM 26.–.

Molekülstruktur. Physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergebnisse. Von H. A. STUART. 3., neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von E. FUNCK und W. MÜLLER-WARMUTH. XIV + 562 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 68.–.

Analysis of Copper and its Alloys. Von W. T. ELWELL und I. R. SCHOLLES. XIV + 183 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 50 s.

Mises au point de chimie analytique, organique, pharmaceutique et bromatologique. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. Quinzième série. 350 pages. Masson, Paris 1967. Broché 96 F.

Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. Von G. WAGNER. 669 Seiten. Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1966. Gebunden MDN 59,80.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 11: *Hexanes to Ion Exchange*. 2nd Edition. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 899 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s).

Modern Aspects of Electrochemistry, No. 4. Von J. O'M. BOCKRIS. VIII + 316 Seiten. Butterworth, London 1966. Gebunden £ 4 6 s.

Organic Syntheses, Vol. 46. Herausgegeben von E. J. COREY. X + 146 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 42 s.

X-Ray Diffraction Methods. Von E. W. NUFFIELD. XII + 409 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 100 s.

Outlines of Biochemistry. Von E. E. CONN und P. K. STUMPF. 2. Auflage. X + 468 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 75 s.

- Organometallic Chemistry*. Von P. L. PAUSON. VI + 202 Seiten. Verlag Arnold, London 1967. Gebunden 50 s.
- International Symposium on Macromolecular Chemistry, held in Prague, 1965*. International Union of Pure and Applied Chemistry. VI + 642 Seiten. Butterworth, London 1966. Gebunden 135 s.
- XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Moskau 1965*. V + 365 Seiten. Butterworth, London 1965. Gebunden 75 s.
- Transactions of the Society of Reology*, Vol. 10, Part 1, 1966. IV + 446 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Broschiert 112 s.
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. Herausgegeben von F. D. SNELL und C. L. HILTON. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1967. Vol. 2: *General Techniques F-O*. XII + 769 Seiten. Gebunden 340 s, Subskriptionspreis 260 s. Vol. 3: *General Techniques P-Z*, Index to Volumes 1-3. XII + 845 Seiten. Gebunden 340 s, Subskriptionspreis 260 s.
- Dechema-Werkstoff-Tabelle*. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 14. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». - 3. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe».
- Chemical Analysis of Radioactive Materials*. Von A. K. LAVRUKHINA, T. V. MALYSHEVA und F. I. PAWLOTZKAYA. 386 Seiten. Iliffe, London 1967. Gebunden 50 s.
- Physikalisches Taschenbuch*. Herausgegeben von H. EBERT unter Mitarbeit von 41 Fachwissenschaftlern. 4., überarbeitete und ergänzte Auflage. VIII + 696 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1967. Gebunden DM 48,-.
- Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Von L. H. LITTLE, unter Mitarbeit von A. V. KISELEV und V. I. LYGIN. XII + 428 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden \$ 16.00.
- Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7. Herausgegeben von A. R. KATRITZKI und A. J. BOULTON. XIV + 511 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 22.00.
- The Chemistry of the Ether Linkage*. The Chemistry of Functional Groups. Herausgegeben von S. PATAI. X + 785 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 190 s.
- Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik*. Von K. F. PAWLOW, P. G. ROMANKOW und A. A. NOSKOW. 3., durchgesehene Auflage. 677 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 39,80.
- Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 4. Edited by M. GRAYSON und E. J. GRIFFITH. VIII + 529 pages. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Price 200 s.
- Etude de la formation et de l'évolution de la structure polygonisée dans l'Aluminium et les alliages Aluminium-Zinc*. Par P. LESBATS. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, n° 431. 60 pages. Edité par le Service de Documentation Scientifique et Technique de l'Armement, Paris 1967.
- Heavy Organic Chemicals*. Von A. J. GAIT. XVIII + 249 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 35 s.
- Physikalisch-chemische Rechenaufgaben*. Von E. ASMUS. Sammlung Götschen, Band 445. 4., verbesserte Auflage. 96 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Broschiert DM 3,60.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Graphtol-Weichmacherpasten

Mit der Präsentation einer Auswahl ihrer Graphtolpigmente als sogenannte Weichmacherpasten kommt die SANDOZ AG, Basel, einem vielgeäußerten Wunsch ihrer Kundschaft nach. Die in dieser neuen Form nunmehr zur Verfügung stehenden anorganischen / und organischen Farbpigmente sind - dank ihrer guten Hitze-, Migrations- und Lichtechtheit - speziell für die Verarbeitung in Kunststoffen geeignet. Das Sortiment umfaßt: Graphtolgelb 3 GLN*-Weichmacherpaste, Graphtolgelb RCL-Weichmacherpaste, Graphtoloxdygelb TGL-Weichmacherpaste, Graphtoloxdyrot TBL-Weichmacherpaste, Graphtolfeuerrot 3 RL-Weichmacherpaste, Graphtolblau BL-Weichmacherpaste, Graphtolblau 2 GLS-Weichmacherpaste, Graphtolgrün 2 GLS-Weichmacherpaste, Graphtolschwarz 3 BL-Weichmacherpaste.

Die Graphtol-Weichmacherpasten zeigen ein einheitliches Viskositätsverhalten und sind ganz besonders auf gute Verteilbarkeit in den verschiedensten Verarbeitungsmedien ausgerichtet. Sie sind längere Zeit lagerbeständig und neigen nicht zum Sedimentieren. Ihre wichtigsten Einsatzgebiete sind: PVC-Kunstleder (Plastisole), PVC-Kalenderware, PVC-Druckfarben, Polyurethan-Kunstleder und Schaumharze, Nitro-Kunstleder, Ungesättigte Polyester- und Epoxyharze (Gieß- und Laminierartypus), Chlorsulfonierte Polyäthylen-Streichmassen (Hypalon), Kautschuk.

® *Textilonorange 2 RT* (CIBA) ist eine neue Braunorange-Marke der für die Polyamidfärberei empfohlenen Spezialfarbstoffe. Der Farbstoff füllt eine Lücke als Gelbkomponente in der Trichromiefärbung mit Tectilon-Farbstoffen. Dabei ist die in hellsten Tönen sehr gute Lichtechtheit und der nur sehr geringe Kunstlichtumschlag von Bedeutung. Zudem sind - in Gegenwart von Egalisiermitteln PAW - das optimale Decken von Faseraffinitätsunterschieden sowie der gleichmäßige Aufbau (gleich wie die übrigen Textilon-Typen), die guten Migrationseigenschaften und Naßechtheiten hervorzuheben. Tectilonorange 2 RT eignet sich zum Färben von Polyamidmaterialien

* Patentrechtlich geschützt.

® Registrierte Marke.

in allen Aufmachungsformen sowie deren Mischungen mit Wolle oder Cellulosefasern.

Die CIBA verfügt über ein Sortiment von praxisbewährten Produkten zur Rationalisierung und Qualitätsverbesserung bei der Papierfabrikation. Die Reihe umfaßt *optische Aufheller*, *Farbstoffe*, *Farbstofffixiermittel*, *Papierharze* zur Verbesserung der Naßfesteigenschaften, *Fabrikationshilfsmittel* wie Netzmittel, Fungicide, Filzausrüst- und Konditionierungsmittel oder Produkte zur Behebung von Harzschwierigkeiten usw. sowie *Veredlungsprodukte* zur Erzielung bestimmter Effekte. In einer handlichen Zusammenstellung werden die einzelnen Produkte kurz charakterisiert.

® Cibanon-Farbstoffe mikrodispers flüssig

Rationalisierungsbestrebungen und die Tendenz zur Automatisierung in Färberei und Druckerei stellen nicht nur an den Maschinenpark, sondern auch an die Farbstoffe immer höhere Anforderungen. Mit verschiedenen Verbesserungen von Farbstoffhandelsformen, wie z. B. den ® Mikrodispers-flüssig-Marken der ® Terasil-Farbstoffe, hat die CIBA in der Kontinuierfärberei, im Ausziehverfahren auf Jigger oder Zirkulationsapparaten sowie beim Stoffdruck wesentliche Fortschritte und Vereinfachungen im Arbeitsprozeß ermöglicht.

Als neuestes Resultat dieser Bestrebungen resultieren die Cibanon-Farbstoffe mikrodispers flüssig. - Die Vorteile der flüssigen Handelsform sind: Kein spezielles Dispergieren erforderlich, lediglich mit Wasser verdünnen - einfache Handhabung: Sauberes rasches Dosieren - geeignet für automatische Dosierung - kein Austrocknen oder Verkrusten - kein Stäuben - keine Sedimentation - schaumarm - kombinierbar mit flüssigen Dispersionsfarbstoffen.

Anwendung: Die Cibanon-Farbstoffe werden in erster Linie dort eingesetzt, wo große Farbstoffmengen rationell zubereitet werden sollen.

Das Sortiment umfaßt gegenwärtig folgende Marken: Cibanongelb F2G md flüssig, Cibanongelb GC md flüssig, Cibanonbraun FBR md flüssig, Cibanonrot FBB md flüssig, Cibanonblau FGF md flüssig, Cibanonmarineblau FRA md flüssig, Cibanonbrillantgrün FBF md flüssig, Cibanonolive FB md flüssig, Cibanonolive F2R md flüssig, Cibanonolive FS md flüssig, Cibanongrau F2GR md flüssig, Cibanonschwarz FDRB md flüssig.

Beim Färben verhalten sich die neuen Farbstoffe als 50prozentige Dispersion der Mikrodispers-Granulat-Marken.

Physikalisch-chemische Methoden und Fragen der Instrumentierung in der chemischen Forschung und Praxis

Im Rahmen des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie (17. bis 21. Oktober 1966), das zusammen mit der 3. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) vom Schweizerischen Chemiker-Verband in Basel veranstaltet wurde, führte der Verband selber eine Fachtagung über das obengenannte Thema durch. Fünf der sechs an dieser Tagung gehaltenen Vorträge kommen in diesem Fasciculum zum Abdruck.

The Properties and Application of Cation-Responsive Glass Electrodes

By G. MATTOCK

Effluent Control Ltd., Birmingham (Great Britain)

Summary

The comparatively recent development of glass electrodes primarily responsive to cations other than the hydrogen ion has opened up fresh analytical possibilities for the direct electrochemical measurement of sodium, potassium, ammonium, lithium and even divalent cations. Most work has been carried out on Na^+ - and K^+ - responsive systems, and the paper will describe the response ranges of typical glasses and the interferences to which they are subject. Attention will be given to techniques of usage for obtaining the best results.

Applications have so far mainly been concentrated in the biological sphere, where sodium and potassium measurements are of major importance both in research and routine clinical practice. Here the speed of measurement and opportunity for *in vivo* continuous monitoring are main attractions, particularly for sodium. However, other laboratory applications, e. g. for foods, water and analysis, etc. has been explored.

One industrial application is the continuous automatic determination of micromolar concentrations of sodium in high purity waters. Of interest here are the special techniques which are adopted to obtain stable and reproducible results in this concentration region.

Finally a brief indication will be given of some related new methods of specific ion measurement.

Introduction

Sodium and potassium ion responses by glasses are not newly discovered phenomena, and indeed have been studied for their theoretical interest in relation to pH response since the 1930s^{1, 2, 3}. However, the recent reorientation of interest and development of useful spe-

cific properties is due very largely to the efforts of EISENMAN and his co-workers, who in a series of publications (see refs. ^{4, 5} and ⁶ for summaries) have examined the theoretical aspects of electrode response behaviour. It is inappropriate here to consider the theoretical background defining the glass compositions in terms of their specific ion responses, and the reader is recommended to reviews on the subject, which are available in abridged^{7, 8, 9} as well as comprehensive^{4, 5, 6} forms. Related work by NICOLSKY, SHULTZ and their co-workers over several years should also be consulted (summarised in ref.¹⁰). Attention will be concentrated in this paper on the practical aspects of the electrodes.

Response Characteristics

The data which will be presented here are indicative of the general characteristics which will be found, but variations in specificity of course occur from one type of glass to another and even to some extent between different electrodes of the same composition. This summary of properties should therefore only be taken as an indication to provide the basis for appreciation of the potentialities of the electrodes.

¹ See M. DOLE, *The Glass Electrode*, Wiley, New York 1941, Ch. 7.

² B. LENGYEL and E. BLUM, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 461.

³ H. J. C. TENDELOO and A. J. Z. VOORSPUY, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 61 (1942) 531, 62 (1943) 784, 793. See also H. J. C. TENDELOO, A. E. MANS, I. KATEMAN and F. H. V. D. VOORT, *op. cit.* 81 (1962) 505.

⁴ G. EISENMAN, *Biophysic. J.* 2 (1962) Part 2, Supplement, p. 259.

⁵ G. EISENMAN, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Ed. C. N. REILLEY, Interscience, 1965, Vol. 4, p. 213.

⁶ G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker, 1967, Ch. 5 and 7.

⁷ G. MATTOCK, *pH Measurement and Titration*, Heywood, London 1961, p. 130.

⁸ A. H. TRUESDELL, *Inst. Soc. Amer. Proc.* 8 (1962) 67.

⁹ S. M. FRIEDMAN, *Methods of Biochemical Analysis*, Ed. D. GLICK, Interscience, 1962, p. 71.

¹⁰ B. P. NICOLSKY, M. M. SCHULTZ, A. A. BELJUSTIN and A. A. LEV, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker, 1967, Ch. 7.

EISENMAN, RUDIN and CASBY¹¹ have presented an empirical equation of Nernst type to describe the mixed potential response of an electrode glass in a solution containing two monovalent cations:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_1^{1/n} + k^{1/n} a_2^{1/n})^n,$$

where E^0 is a standard potential, a_1 and a_2 are the activities of the two cations in solution, k and n are empirical constants, and R , T and F have their usual significance. For sodium and potassium ion mixtures, n is unity, so that a definition of the relative response selectivity of a glass to sodium ions in the presence of potassium ions is given by the magnitude of k . From the practical point of view, the interference by ion 2 in the measurement of ion 1 in a measurement involving

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_1 + k a_2)$$

is governed by the ratio ka_2/a_1 . For a given glass composition, for which we shall assume for the present purposes that k is constant, the degree of interference by a_2 is controlled by a_2/a_1 . Thus if less than 2% interference is required when $a_2/a_1 = 10^2$ then k must have a value of less than 10^{-4} .

k values can be obtained by observing the responses in two different solutions of known a_1 and a_2 compositions, with solution of the simultaneous equations containing the unknowns k and E^0 (the latter for a practical cell system will also incorporate the reference electrode potential). Alternative solutions of pure 1 and of pure 2 are sometimes used for this, but the author finds that this may give false results, particularly for low values of k . (In passing, it may be noted that aged electrodes show more stable k values than new electrodes.)¹²

The value of k , which is sometimes termed the selectivity constant, does not define directly the ratio a_2/a_1 above which interference will occur. This is actually defined by ka_2/a_1 , and for less than 2% interference, for example, a_1 must be at least $100 ka_2$. It is important therefore to distinguish between the selectivity constant and the more general term of selectivity, which usually implies the ratio of a_2/a_1 above which interference in the measurement of a_1 occurs to greater than a given magnitude. It may be noted that since the potential response to activity is logarithmic, an uncertainty of ± 0.01 logarithmic unit (analogous to ± 0.01 pH unit) in the measurement corresponds to an uncertainty of approximately $\pm 2\%$ in activity; ± 0.02 unit $\equiv \pm 4.5\%$, and ± 0.005 unit $\equiv \pm 1\%$.

In the following descriptions the response behaviours are shown graphically by plots of theoretical response against experimentally observed behaviour. (In all cases

at least two cations are present, because even with an otherwise pure metal ion solution the co-presence of hydrogen ion must always be borne in mind.) The curves shown (except Figure 1b) are based on work carried out with solutions of constant and relatively high ionic strength, where the effects of changing activity coefficients in varying from one cation strength solution to another may be ignored (except possibly at the highest concentrations). The background medium used a large organic cation and showed pH buffer characteristics, so that any cation interference due to the medium would be constant and probably small (because the glasses probably do not respond particularly well to large cations). By preparation of a series of solutions containing differing concentrations of the cations of interest it was found possible to study the response ranges using a conventional pH meter, where a standardisation was carried out on the basis of a given solution having a defined response. Thus in the sodium ion work a 10^{-2} M Na^+ solution was defined as having a $p\text{Na} = 2.00$, and the pH meter was set to $p\text{H} = 2.00$. If the electrode responded theoretically a 10^{-3} M Na^+ solution in contact with the sodium ion-responsive system would then give rise to a reading of 3.00 on the pH meter, equivalent to $p\text{Na} = 3.00$; a 10^{-4} M Na^+ solution would give a reading of 4.00 on the meter, equivalent to $p\text{Na} = 4.00$; and so on.

Sodium Ion-Responsive Glasses

One of the best known of these is NAS 11-18 described by EISENMAN *et al.*¹¹ This is available commercially from Corning Glass Works, and other sodium ion-responsive electrodes are supplied by Electronic Instru-

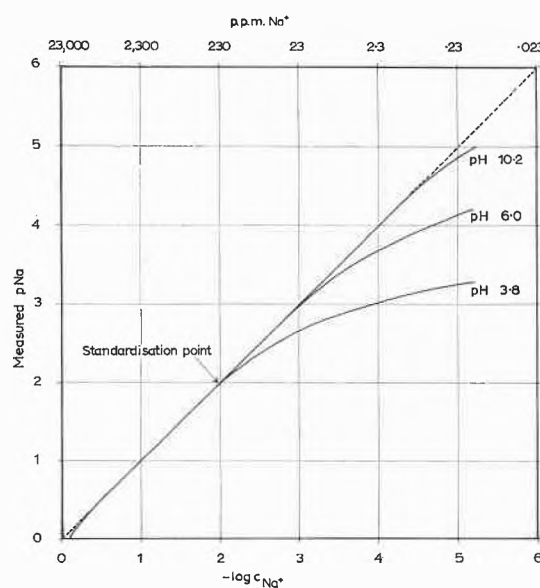


Figure 1a. Typical sodium ion response curves of E.I.L. BH68 and BH104 glasses, showing observed $p\text{Na}$ values against $-\log c_{\text{Na}^+}$ values for solutions using ethanolamine-HCl buffer medium. System standardised at $\log c_{\text{Na}^+} = 2.00$

¹¹ C. EISENMAN, D. O. RUDIN and J. U. CASBY, *Science* 126 (1957) 831.

¹² E. W. MOORE and J. W. ROSS, *Science* 148 (1965) 71.

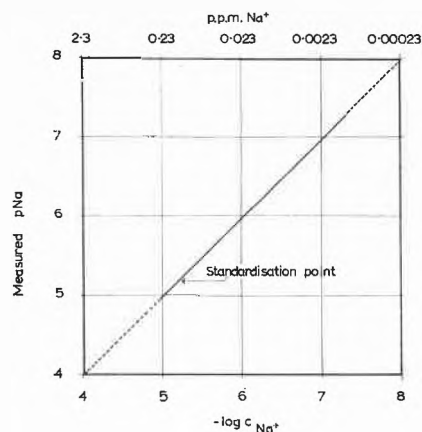


Figure 1b. Response behaviour of BH104 glass in dilute sodium chloride solutions, using saturated ammonia medium, and obtained with the flow-through cell system of the E.I.L. Model 89B (shown in Figure 10). System standardised at 0.1 p.p.m. Na^+

ments Ltd. (U.K.) [BH 68 and BH 104 glasses]¹³, Beckman Instruments Inc. (U.S.A.) [type 78178]¹⁴ and several European manufacturers.

The response range of E.I.L. BH 68 and BH 104 glasses is shown in Figure 1.¹⁵ The effect of changing pH on the response in a constant sodium concentration solution is shown in Figure 2, where E.I.L. BH 68 and BH 104 glasses are compared with NAS 27-4. Bearing in mind that it is the ratio of $a_{\text{H}^+}/a_{\text{Na}^+}$ that is the important parameter, it can be seen that little pH effect is observable below pH 7 except at the lowest sodium concentrations.

In general it is preferable to maintain $a_{\text{H}^+}/a_{\text{Na}^+} < 10^{-4}$.^{13, 14} The range of response, according to these data, is from approximately M Na^+ to 10^{-5} M Na^+ . In fact this

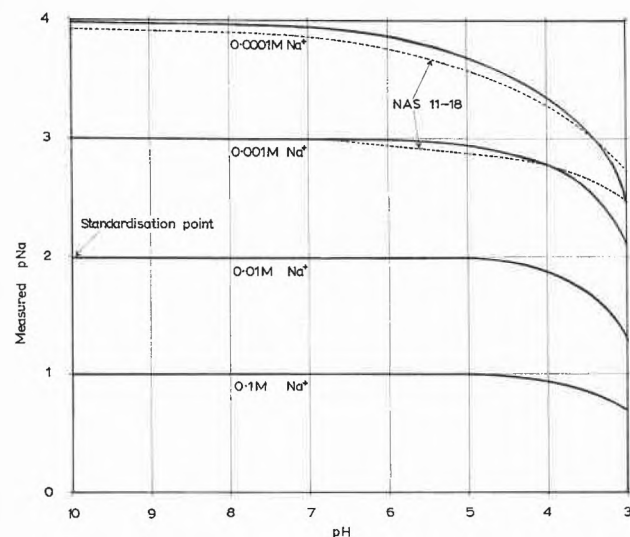


Figure 2. The effect of changing pH on apparent pNa shown on BH 68 and NAS 11-18 glasses, in solutions having constant values of $-\log c_{\text{Na}^+}$ and ethanolamine — HCl background medium. System standardised at $-\log c_{\text{Na}^+} = 2.00$ at pH = 10.2

¹³ Electronic Instruments Ltd., *Technical Data Sheets 13 and 14*.

¹⁴ Beckman Instruments Inc., *Bulletin 7017*.

¹⁵ G. MATTOCK, *Analyst* 87 (1962) 930.

work was not definitive for the dilute solutions, because of background sodium impurities in the medium. Separate studies using pure sodium chloride solutions in an ammonia background have indicated theoretical response even at 10^{-7} M Na^+ (i.e. 0.001 p.p.m.) and possibly weaker, and more recent work discussed below under Plant Applications has confirmed this. Figure 1b illustrates a calibration curve for E.I.L. BH 104 glass.

The effect of potassium ions on the sodium ion response of BH 68 and BH 104 is shown generally in Figure 3.

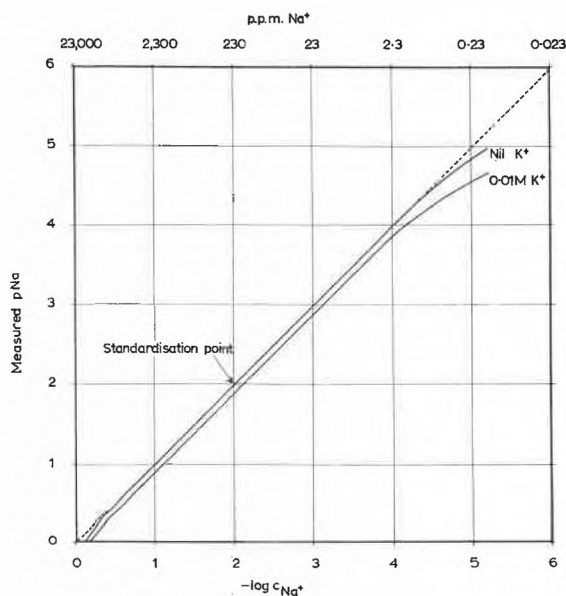


Figure 3. The effect of potassium on observed pNa response of E.I.L. BH 68 glass, using solutions having ethanolamine — HCl buffer medium at pH = 10.2. System standardised at $-\log c_{\text{Na}^+} = 2.00$ in potassium-free solution

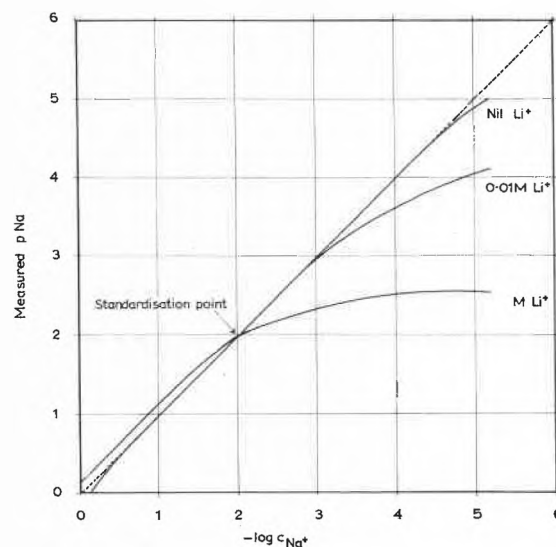


Figure 4. The effect of lithium on observed pNa response of BH 68 glass, using solutions having ethanolamine — HCl buffer medium at pH = 10.2. System standardised at $-\log c_{\text{Na}^+} = 2.00$ in lithium-free solution

Although some constant displacement may occur from the values given with pure sodium solutions it has been found¹⁵ that potassium/sodium concentration ratios of up to 100:1 for BH68 and up to 50:1 for BH104 can be tolerated without slope interference beyond the 0.01 pNa unit level. These selectivities are better than results obtained by the author with NAS 11-18 glass, for which the equivalent ratio was 10:1.

Lithium has a greater effect (Figure 4), only a 10-fold Li^+ excess over Na^+ being tolerable. Alkaline earth metal ions show no effect up to at least 100-fold excess, while anions such as sulphate and phosphate showed no effect (although at phosphate ratios above 50 PO_4^{3-} :1 Na^+ some deviations occurred which may be attributed to activity coefficient variation).

Potassium Ion-Responsive Glasses

EISENMAN *et al.* reported¹¹ the potassium ion-responsive properties of a glass, termed NAS 27-4 (available from Corning Glass Works), but in the author's hands this was found difficult to fabricate with electrodes. Commercial alternatives are available from Beckman Instruments Inc. (U.S.A. [type 78138]¹⁴) and Electronic Instruments Ltd. (U.K. [type BH115]¹³).

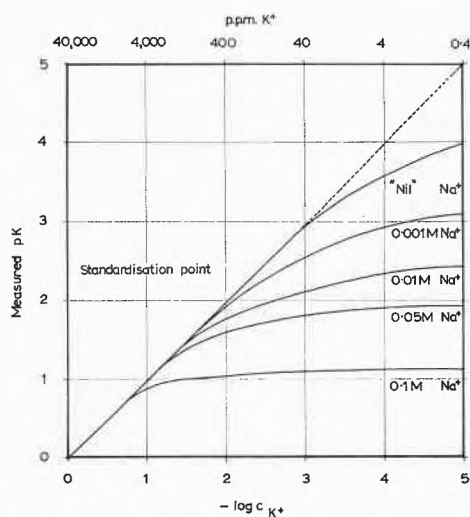


Figure 5. Typical potassium ion response curves of E.I.L. BH115 glass, showing observed pK values against $-\log c_{\text{K}^+}$ values for solutions using ethanolamine-HCl buffer medium. System standardised at $-\log c_{\text{K}^+} = 2.00$. Note that «nil» Na^+ actually represents approximately 0.00002 M Na^+ , present as impurity in the ethanolamine medium

The response range of BH115¹⁶ is shown in Figure 5, which also includes the effect of various concentrations of sodium. The effective range is down to 10^{-5} M K^+ in the absence of sodium, but the selectivity falls off once the $\text{Na}^+:\text{K}^+$ ratio rises above 5:1. It should be noted that the «nil» Na curve of Figure 5 actually refers to solutions where the background medium contained about

2×10^{-5} M Na^+ and this may have depressed the response. Also it is quite possible that the ethanolamine medium caused some interference, and consequently these curves may not be entirely definitive. The performance generally is the same with NAS 27-4.

It appears that glasses may improve with ageing, and this is true in the case of Beckman 78137 in its potassium ion response, as reported by EISENMAN¹⁷.

The effect of pH on BH115 is shown in Figure 6.

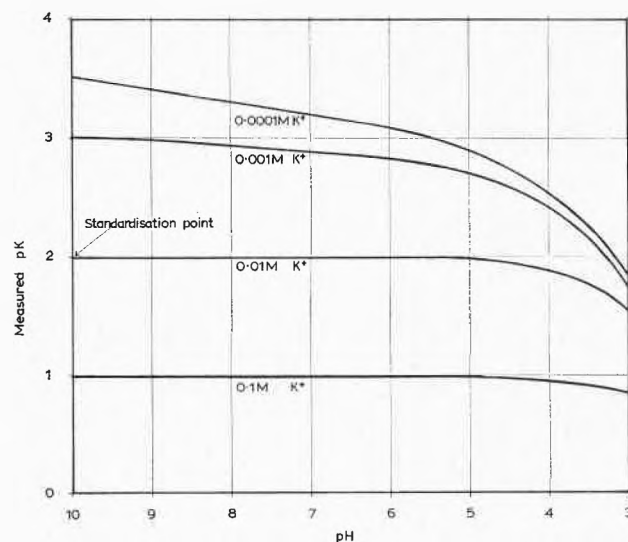


Figure 6. The effect of changing pH on apparent pK shown by BH115 glass, in solutions having constant values of $-\log c_{\text{K}^+}$ and ethanolamine-HCl background medium. System standardised at $-\log c_{\text{Na}^+} = 2.00$ at pH = 10.2

Ammonium-Responsive Glasses

Ammonium appears to be similar to potassium so far as behaviour with cation-responsive glasses is concerned^{14, 15} and certainly BH115 responds to ammonium ions quantitatively in much the same way as to potassium ions. It is a curious fact that although the degree of sodium ion interference is similar to that for potassium ion response, the presence of sodium in small quantities improves the stability and reproducibility of BH115 ammonium ion response. Obviously the co-presence of potassium and ammonium ions in solution will give rise to mutual interference.

Other Monovalent Cation Responses^{18, 19}

Silver. Even pH glasses show some slight response to silver ions²⁰, and BH68 sodium ion responsive glass shows an even better response to silver than to sodium: Figure 7 illustrates the performance, which is even observable at the low pH of 2. BUDD²¹ has found similarly good silver

¹⁷ G. EISENMAN, ref. 5, p. 267 and 351.

¹⁸ G. EISENMAN, ref. 4, p. 272 and 335.

¹⁹ G. MATTOCK and R. UNCLES, *Analyst* 87 (1962) 104.

²⁰ E. FLATER, *Anales Assoc. Quim. Argentina* 36 (1948) 117.

²¹ A. L. BUDD, *J. Electroanal. Chem.* 5 (1963) 35.

¹⁶ G. MATTOCK and R. UNCLES, *op. cit.* 89 (1964) 350.

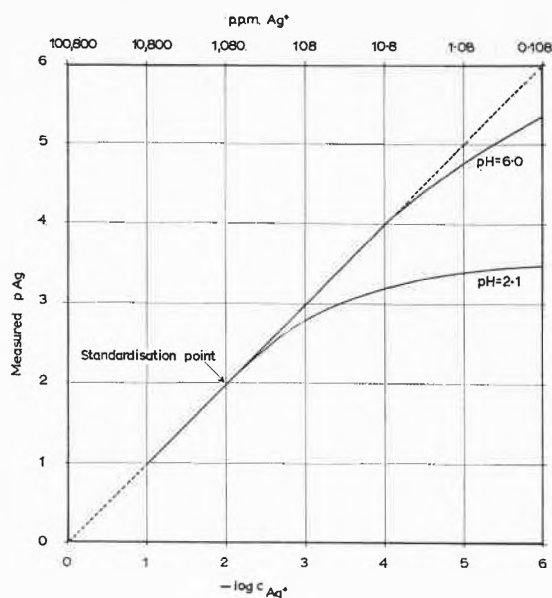


Figure 7. Typical silver ion response curves of BH 68 glass, showing observed pAg values against $-\log c_{Ag^+}$ values for solutions using 0.1M KNO_3 background medium. Systems standardised at $-\log c_{Ag^+} = 2.00$

responses with both Beckman glasses, 78178 and 78137 and has confirmed that even a 1000-fold excess of Na^+ over Ag^+ shows little effect, while K^+ has no measurable effect.

Lithium. The lithium interference to sodium ion response by BH 68 glass electrodes can be put to use by employing the electrode to respond to lithium ions. Sodium ions of course interfere strongly, but the range M to 10^{-4} Li^+ can be covered in sodium-free solutions (Figure 8).

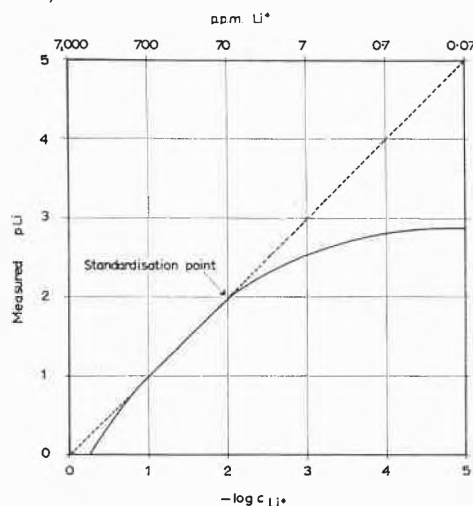


Figure 8. Typical lithium ion response curve of BH 68 glass, showing observed pLi values against $-\log c_{Li^+}$ values for solutions using ethanolamine-HCl background medium at $pH = 10.2$. System standardised at $-\log c_{Li^+} = 2.00$

Thallium. A limited response to thallos ions is shown by BH 68 glass, but the performance is too poor probably to be of other than academic interest.

Divalent Cation-Responsive Glasses

Various attempts have been made to secure a divalent cation response by glasses, and GARRELS, TRUESDELL and their co-workers have recorded^{22, 23, 24} some success in the measurement of calcium. The response is not sufficiently specific, however, to be of analytical value in the presence of other alkaline earth metal cations or of alkali metal ions.

It is of incidental interest here to note that a new calcium-responsive electrode, not of a glass type but using a liquid ion exchange system, has been reported by Orion Research Inc. (U.S.A.) and Corning Glass Works (U.S.A.),²⁵ for which linear response to Ca^{2+} in the range of 10^{-1} to 10^{-4} M Ca^{2+} is claimed, with measurable response between 1 and 10^{-5} M Ca^{2+} , and good toleration towards the presence of 10-fold excesses of sodium and of magnesium over calcium.

Practical Techniques

As with pH electrodes, the technique of using cation-responsive electrodes has a major bearing on the results which can be achieved. It is of even greater importance than in pH measurements, because it is the derived activity or concentration which is of importance rather than the pM value (analogous to pH), and the logarithmic relationship constitutes an inherent limitation on accuracy.

Measuring Cells

The electrodes themselves may take the usual forms developed for pH electrodes, although certain special requirements and in some cases fabrication difficulties have led to special designs, including microelectrodes for *in vivo* biological work.^{9, 26, 27, 28}

Reference electrodes for use with the indicator electrodes may be of the usual type, but some care must be exercised in the choice of salt bridge solutions. In most of the work referred to in the previous section the salt bridge solution was simply the background ionic medium, and this formed a simple isolating system between the potassium chloride of the calomel reference electrode and the test solutions. Periodic replacement of the salt bridge solution ensured that potassium did not enter the test solutions as a result of migration through the bridge.

²² R.M. GARRELS, M.SATO, M.E. THOMPSON and A.H. TRUESDELL, *Science* 135 (1962) 1045.

²³ A.H. TRUESDELL and A.M. POMMER, *Science* 142 (1963) 1292.

²⁴ A.H. TRUESDELL and C.L. CHRIST, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker, 1967, Ch. 11.

²⁵ Corning Glass Works, Product Information Sheet, *Corning Calcium Electrode*.

²⁶ H.D. PORTNOY, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker, 1967, Ch. 8.

²⁷ J.A.M. HINKE, *op. cit.*, Ch. 17.

²⁸ R.N. KHURI, *op. cit.*, Ch. 18.

It is clearly important to prevent ingress into the test solutions of cations which can interfere with the measurement, and barium chloride—or lanthanum chloride—modified calomel electrodes have been suggested²⁹, since Ba^{2+} and La^{3+} barely interfere with the responses of most of the electrodes. However, the liquid junction potential using these salt bridges is probably large, and may vary significantly from one test solution to another.

Performance

There is a wide discrepancy in the literature on the subject of experimentally achievable reproducibilities.³⁰ These range for sodium ion-responsive electrodes from $\pm 2\%$ down to $\pm 0.2\%$, and it is valuable to enquire why. The following factors undoubtedly affect performances:

1. The technique used to prepare the glass and to fabricate it into electrodes has a bearing. As with *pH* glasses, the less time used on glass blowing manipulations the better (the temperature of the flame being important), thinner membranes often being superior, and the procedure adopted after blowing is important—the glass should be soaked as soon as possible.
2. The type of storage solution and whether or not the glass is allowed to dry out are significant. Too strong a cation solution strength for storage may be deleterious (0.1 M is a useful maximum), but water should preferably not be employed unless very dilute metal ion concentrations are to be studied. The best storage solution uses the same order of cation concentration as the solutions to be studied.
3. The response range covered and the general solution strength being employed have an important influence. Results are better with the consistent use of an electrode over a narrow concentration range, which probably accounts partially for some of the excellent data reported in clinical work. Linear theoretical response is most easily obtained working over a 2- or 3-decade range.
4. The technique of transfer of the electrode from one solution to another can have a profound effect. If the common practice in *pH* measurement is adopted of rinsing with water between measurements, reproducibilities are very inferior to the use of a transfer technique which involves either wiping dry between solutions, or better through the use of an intermediate wash solution consisting of a portion of the next test solution. Better still is the employment of a flow-through system, where the test solution around the electrode is displaced by the next test solution, without allowing air or other gas to enter the system to cause a phase discontinuity. A suitable simple flow-through arrangement is shown in Figure 9, with which

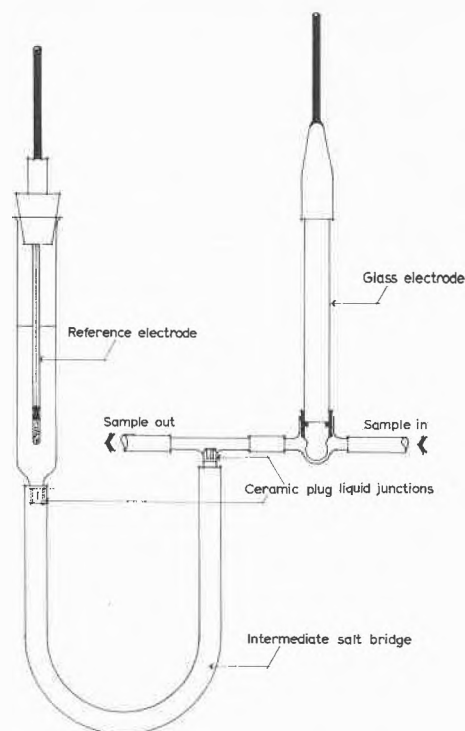


Figure 9. Flow-through cell system for cation measurements, using remote reference electrode with intermediate salt bridge. Note that the salt bridge solution in the reservoir should be at a higher level than the test solution

the author has observed marked differences in performance according to whether the electrode was kept in contact with solution all time or whether air was used to displace one solution before another was passed in. (It is interesting to note here that similar though less dramatic effects are observable with *pH* glass electrode systems.)

5. Aged electrodes behave far better than fresh ones, particularly where use has been confined to a relatively narrow concentration range.

Factors other than reproducibility are affected by these criteria. Speed of response is certainly dependent on all five factors, and so is stability, for a given type of glass.

Response in Mixed Ion Solutions

The selectivity of a given glass as defined by its selectivity constant k may apparently vary according to the concentration regions being studied. This is more apparent with studies over wide concentration ranges and it is sometimes helpful to store the electrode in a mixed ion solution when mixtures are to be studied (*vide* factors 2 and 3 above).

A zero shift effect of as much as 0.1 *pNa* unit may be observed in for example transferring a sodium-ion responsive electrode from a pure sodium solution to one of the same strength but containing some potassium¹⁵—see Figure 3. However, thereafter no further shift is

²⁹ G. EISENMAN, personal communication.

³⁰ See, e. g. ref. ³, p. 351.

usually observed on addition of more potassium. A transient shift may be noted, but the original reading is regained after 2–3 minutes.³¹

Where potassium and sodium determinations are required in a single solution, it is in principle possible to use potassium and sodium ion-responsive glass electrodes to determine the individual ion «activities,» even where substantial interference occurs with one electrode, by solution of a pair of simultaneous equations. Thus

$$E_{\text{Na}} = E_{\text{Na}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}}$$

$$E_{\text{K}} = E_{\text{K}}^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{K}} + k a_{\text{Na}})$$

where E_{Na} and E_{K} are experimentally observed values, a_{Na} and a_{K} are the variables to be determined, k is known from previous studies, and E_{Na}^0 and E_{K}^0 are also obtainable from separate measurements with known solution concentrations. FRIEDMAN and BOWERS³² have devised a computer system for the inline analysis of signals from two such indicator electrodes to give values of a_{K} and a_{Na} . However the effective use of a simultaneous equation demands that k not be so large as to swamp effective discrimination between different values of a_{K} at the a_{Na} values obtaining, and that the entire response system be very stable. (It may be noted here again that aged electrodes usually show more stability than new ones.)

Stirring (Flow) Effects

FRIEDMAN and his co-workers noted a streaming effect with their flow-through NAS 11–18 system,³¹ and this was also observed by PORTNOY *et al.*³³ The phenomenon is not only seen with Na^+ -responsive glasses,¹⁴ but is of greater magnitude with K^+ -responsive glasses.¹⁵ PORTNOY *et al.* consider that the variations arising from different flow rates may be traced to the liquid junction.³⁴ Although this can be a source of error, the author has carried out experiments on capillary measuring systems connected to a reference electrode maintained in a relatively static reservoir, with a recirculating solution, and has observed quite marked flow effects. The rate of stirring of a solution can also affect the observed potential difference between a bulb type sodium or potassium ion-responsive electrode and a commercial reference electrode held in a beaker containing test solution. Substitution of the cation-responsive electrode only by a pH glass electrode eliminates the effect, so that it cannot in this case be attributed to the liquid junction.

From the practical point of view, a static system or controlled and preferably low flow rates past the glass electrode should be adopted for measurements.

Applications

A large number of applications has been found for cation-responsive glass electrodes, particularly Na^+ -responsive types. Many of these are referenced by EISENMAN³⁵ and by the author³⁶ and here it will suffice to indicate only the span of usage.

Biological and Clinical Studies^{27, 28, 37–40}

Probably the greatest interest in ion-specific electrodes to date has been shown by biochemists and clinicians, because sodium and to a lesser extent available potassium ion-responsive electrodes offer the possibility of continuous *in vivo* monitoring, as well as rapid *in vitro* measurement. Laboratory measurements can be faster than with a flame photometer, which additionally is not easily adaptable to continuous measurement.

The early *in vivo* work was pioneered by FRIEDMAN and his co-workers (see references⁹ and ³⁹ for summaries). HINKE²⁷ has studied intracellular ion activities using specially constructed microelectrodes, and other studies are summarised by KHURI²⁸.

In vitro studies have been extensive, particularly of Na^+ levels in blood but also in serum, urine, and cerebrospinal fluid (see references^{35, 36} and ³⁸ for reviews).

One recurring feature of many of these investigations is the identification of a small but fairly constant difference in the results compared with those from a flame photometer (see, e.g. references³⁵ and ³⁶). It is generally postulated that some sodium ion association is occurring, modifying the free sodium ion level from the total sodium content as given by the flame photometer. However, the point is not wholly proven (see ⁴¹), since it is possible that complicating effects may be occurring at the liquid junction because of the well-known suspension effect which may occur in biological fluids.

*Laboratory Analytical Applications*⁴²

Most of these can be classified as analytical methods for determining sodium and potassium, where advantages over flame photometers are often apparent with certain types of solution. However, studies of micelle

³¹ S.M. FRIEDMAN, J.D. JAMIESON, M. NAKASHIMA and C.L. FRIEDMAN, *Science* 130 (1959) 1252.

³² S.M. FRIEDMAN and F.K. BOWERS, *Anal. Biochem.* 5 (1963) 471.

³³ H.D. PORTNOY, L.M. THOMAS and E.S. GURDJIAN, *Talanta* 9 (1962) 119.

³⁴ *Idem*, *J. Appl. Physiol.* 17 (1962) 175.

³⁵ G. EISENMAN, ref. ⁵, p. 355.

³⁶ G. MATTOCK, *Analytical Chemistry* 1962 (Proceedings of the Feigl Anniversary Symposium), p. 247.

³⁷ Y.B. KOLTUNOV, *Molekul. Biofiz., Akad. Nauk, S.S.S.R. Inst. Biol. Fiz., Sb. Statei* 1965, 240.

³⁸ E.W. MOORE, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Ed. G. EISENMAN, Marcel Dekker, Ch. 15, in press.

³⁹ S.M. FRIEDMAN, *op. cit.*, Ch. 16.

⁴⁰ P. SEKELJ and R.B. GOLDBLOOM, *op. cit.*, Ch. 19.

⁴¹ G. MATTOCK and D.M. BAND, *op. cit.*, Ch. 2.

⁴² G.A. RECHNITZ, *op. cit.*, Ch. 12.

formation have been reported^{43, 44} and formation constants of complexes have been studied.^{45, 46}

Direct electrode measurements offer the attraction of speed in analytical work, provided the results obtained are at an acceptable level of reproducibility. The evidence is that sodium ion-responsive electrodes are in general at least as good as flame photometers and in the analysis of foods, beers, confectionery³⁶, suspensions^{35, 36, 37} and similar systems where the flame photometric method often requires solution pre-treatment or is subject to interference, the electrode method is superior. Even where some inaccuracy results as from sodium interference in potassium ion measurement of beers the simplicity of operation may favour electrode measurement.³⁶ Natural waters are an obvious choice for quick measurement, and the validity of the results has been well established.^{36, 47, 49}

Titration applications have also been reported for the determination of sodium⁵⁰ and of potassium⁵² as well as studies of the precipitation of potassium, rubidium, caesium, ammonium and silver with calcium tetraphenylboron.^{52, 53}

Plant Applications

Sodium ion-responsive electrodes have been used to observe tidal movements in the River Severn in England, to give an indication of periods when relatively salt-free water may be withdrawn for industrial purposes. However, the most recent and interesting application of sodium-ion responsive systems is for the monitoring of extremely low concentrations of sodium in boiler waters. Several years ago the author was concerned in pilot plant studies where Na^+ concentration changes were detected at the 0.002 p.p.m. level, but results were conflicting, and the work was not pursued. More recently, however, GURNEY⁵⁴ has reported the application of a Beckman electrode for the measurement of Na^+ in the range 0 to 0.01 p.p.m., and has claimed detection at the 0.0001 p.p.m. level.

The main problem in measuring such low concentrations is the fact that pH variations can cause swamping interference in these regions, and that in uncontrolled solution environments hysteresis appears to occur. This

now appears to have been overcome by GURNEY⁵⁴ and by DIGGENS⁵⁵. The latter has incorporated an E.I.L. BH104 glass electrode in an instrument which incorporates a means of stabilising the pH and also provides periodic automatic standardisation. The instrument, which is commercially available from Electronic Instruments Ltd. (U.K.) as the Model 89B (see Figure 10),

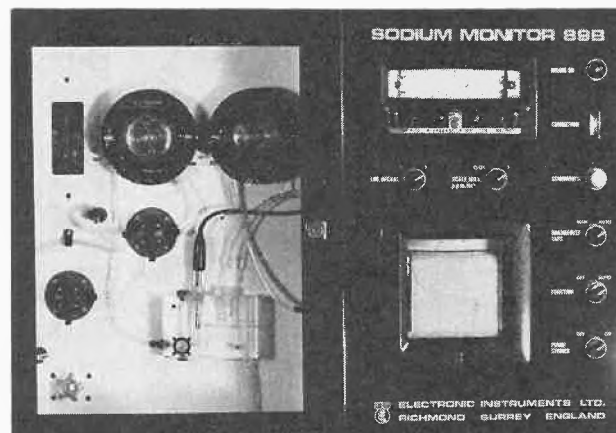


Figure 10. The E.I.L. Model 89B sodium ion monitor, incorporating three decade response to sodium ion concentration: close-up view of chemical and instrument panels

is derived from an earlier continuous cyanide monitor⁵⁶ using the same principles. It adjusts and stabilises the pH by bubbling ammonia through a sample drawn continuously into the flow type measuring system by means of a peristaltic pump, and can alternatively draw in a standard sample with subsequent automatic re-setting of the electrical zero if any electrode drift has occurred since the previous standardisation. By maintaining this highly controlled environment it has been found possible to monitor over three decades of Na^+ concentration: nominal 0.0001 to 0.001 p.p.m., 0.001 to 0.01 p.p.m., and 0.01 to 0.1 p.p.m. A standard deviation of ± 0.001 p.p.m. has been found in reproducibility tests, corresponding to ± 0.005 p.p.m. at the 95% confidence level. This system has already been successfully applied in pilot trials, particularly in detecting Na^+ breakthrough from ion exchange mixed resin beds, which occurs before silica breakthroughs can be detected. In this application its high sensitivity has permitted extended use of mixed beds for producing very high purity water, which hitherto had been under-run to avoid the possibility of undetected trace breakthrough. It appears⁵⁵ from tests on the purest available water that the system can discriminate at the 0.0002 p.p.m. Na^+ level, but the fundamental limitation on further study lies in the fact that even the best ion exchange resin systems may produce water containing this amount of sodium.

⁴³ J. STANLEY, reported by J. O. ISARD, *Nature* 184 (1959) 1616.

⁴⁴ L. SHEDLOVSKY, C. W. JAKOB and M. B. EPSTEIN, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 2075.

⁴⁵ V. PALATY, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 18.

⁴⁶ R. M. GARRELS, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, 1967, Ch. 13.

⁴⁷ C. A. BOWER, *Soil. Sci. Amer. Proc.* 23 (1959) 29.

⁴⁸ T. A. TAULLI, *Anal. Chem.* 32 (1960) 186.

⁴⁹ V. E. GOREMYKIN and P. A. KRYUKOV, *Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1957, 1387.

⁵⁰ O. TOMICEK and R. PULPAN, *Chem. Listy* 49 (1955) 497.

⁵¹ R. GEYER and H. FRANK, *Z. Anal. Chem.* 179 (1961) 99.

⁵² G. A. RECHNITZ, S. A. KATZ and S. B. ZAMOCHNICK, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1088.

⁵³ G. A. RECHNITZ and S. B. ZAMOCHNICK, *Talanta* 11 (1964) 1061.

⁵⁴ W. P. GURNEY, *Beckman Reprint R-6212; Elect. World* 161 (1964) 125.

⁵⁵ A. DIGGENS, personal communication.

⁵⁶ G. MATTOCK, *Trans. Soc. Instrument Techn.* 16 (1964) 173.

Other Methods of Specific Ion Measurement

A final reference can be made to methods of measuring particular ions in solution other than by glass electrodes. Ion exchange resins have been used^{25, 57}, and other permselective systems based on impregnation of a binding or supporting medium with a suitable salt have been investigated by several workers. TENDELOO and his co-workers^{58, 59} examined the possibilities of using paraffin and polystyrene membranes impregnated with salts of the cations of interest, but the results were of limited practical usefulness; FISCHER and BABCOCK⁶⁰ also used a paraffin binder. GREGOR and SCHONHORN⁶¹ used multi-layers of alkaline earth salts of long chain fatty acids held between two halves of a cracked glass slide.

More recently PUNGOR and his co-workers^{62, 63} have examined the response properties of sparingly soluble inorganic salts dispersed in silicone rubber membranes for measurement of anions. Silver iodide, for example, has been used for iodide measurements, and barium sulphate for sulphate measurements, although silver

chloride was found unsatisfactory for chloride measurements. Strongly basic exchange resins dispersed in silicone rubber were also studied, and measurements of sulphate and chloride made. Sulphates were found to be measurable down to 10^{-6} M, and chloride, down to 10^{-4} M. Phosphate and chloride were found to interfere with sulphate measurement by the barium sulphate system. Cations have also been studied, e.g. nickel using nickel dimethylglyoxime precipitate.^{64, 65}

RECHNITZ *et al.* have recently examined the iodide-sensitive system and find response down to 10^{-7} M concentrations, with relatively small interference by sulphate, phosphate and chloride anions, and independence of the nature of the cations in dilute solutions.⁶⁶ However, the response was found to be rather slow, times of the order of four minutes being necessary to achieve reasonably stable potential values.

Reflecting on the published literature on membrane systems, it would seem to the author that further studies could valuably be made on the resistance of these electrodes to poisoning, e.g. by adsorption. One of the significant practical advantages of glass electrodes is their applicability in a wide of chemical conditions, and for real effectiveness in industrial and biochemical spheres a membrane electrode must be able to tolerate a variety of poisoning agents.

⁵⁷ J.S. PARSONS, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1262.

⁵⁸ H.J.C. TENDELOO and A. KRIPS, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 76 (1957) 703, 946, 77 (1958) 406, 678, 78 (1959) 177.

⁵⁹ H.J.C. TENDELOO and F.H.V.D. VOORT, *op.cit.* 79 (1960) 639.

⁶⁰ R.B. FISCHER and R.F. BABCOCK, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1732.

⁶¹ H.P. GREGOR and H. SCHONHORN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1507, 81 (1959) 3911.

⁶² E. PUNGOR and E. HOLLOS-ROKOSINYI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 27 (1961) 63.

⁶³ E. PUNGOR, J. HAVAS and K. TOTH, *op.cit.* 41 (1964) 239.

⁶⁵ *Idem*, *Z. Chem.* 5 (1965) 9.

⁶⁶ G.A. RECHNITZ, M.R. KRESZ and S.B. ZAMOCHNICK, *Anal. Chem.* 38 (1966) 973.

Heutiger Stand der Atomabsorptionsspektrometrie*

Von HANS MASSMANN

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund (D BR)

Einleitung

Die seit langem bekannte Erscheinung der atomaren Absorption wird erst seit wenig mehr als zehn Jahren für die quantitative spektrochemische Analyse ausgenutzt. Die Atomabsorptionsanalyse hat sich nach den Anregungen und Arbeiten von WALSH^{1, 2} in den Jahren 1953 und 1954 zunächst nur langsam und einseitig entwickelt, in jüngster Zeit jedoch erstaunlich schnell und in großer Breite.

Zwar kann sie von Natur aus nicht die Vielfalt der Methoden entwickeln, die die Emissionsspektalanalyse auszeichnen, nicht eine solche Bedeutung erlangen wie diese, doch hat sie sich im Bereich der optischen Spektralanalyse einen festen Platz erobert.

Das Meßprinzip

Die Meßanordnung besteht, wie bei Absorptionsmessungen üblich, aus einer Lichtquelle, der Primärlichtquelle, mit der das Absorptionsvolumen durchstrahlt

wird, der Absorptionsküvette und einem Spektralapparat mit photoelektrischem Strahlungsmeßgerät.

Als Absorptionsküvette verwendet man meist eine Flamme. Die Probe wird dann als Lösung oder Suspension zerstäubt und in der Flamme verdampft. Die Flamme hat weiterhin die Aufgabe der Dissoziation der Moleküle, nämlich die Probe – möglichst vollständig – in atomarem Dampf zu überführen.

Die Absorptionslinien eines solchen atomaren Dampfes sind meist sehr schmal. Würde man eine kontinuierliche Primärlichtquelle verwenden, brauchte man einen Spektralapparat sehr hoher Auflösung, um die maximale Linienabsorption messen zu können. Darauf wird später noch eingegangen. Bei der Standardmethode der Atomabsorptionsspektrometrie verzichtet man jedoch auf hohe Auflösung, verwendet dann aber als Primärlichtquelle keinen Kontinuumsstrahler, sondern Lichtquellen, die die

* Nach einem Vortrag auf dem 1. Schweizerischen Treffen für Chemie, Basel, Oktober 1966.

Linienpektren der nachzuweisenden Elemente aussenden. Solche Primärlichtquellen sind meist Hohlkathodenlampen oder andere Gasentladungslampen.

Gerätetypen

Abb. 1 zeigt verschiedene Typen von Atomabsorptionsspektrometern. Der erste Typ soll ein Einstrahlgerät darstellen, bei dem auf jedes Bezugssignal verzichtet wird.

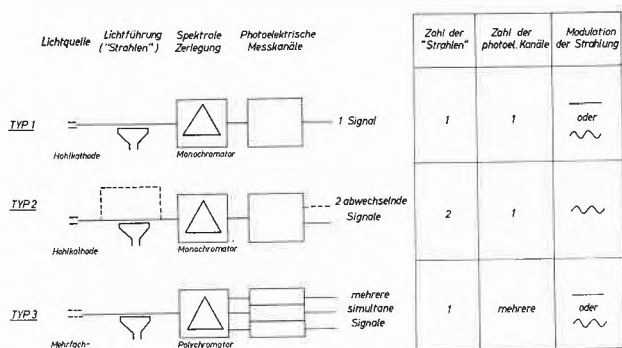


Abb. 1. Typische Meßanordnungen in der Atomabsorptionsspektrometrie

Der zweite Typ veranschaulicht ein Zweistrahlgerät, bei dem eine Bezugsstrahlung um die Flamme herumgeführt wird und das Bezugssignal (z. B. mit 50 oder 60 Hz) abwechselnd mit dem Analysensignal gemessen wird. Beide Atomabsorptionsspektrometer sind Einkanalgeräte.

Der dritte Typ stellt hingegen ein Mehrkanalgerät als Atomabsorptionsspektrometer dar. Der wesentliche Unterschied ist, daß mehrere Analysensignale und gegebenenfalls auch Bezugssignale gleichzeitig gemessen werden können. Dazu ist notwendig, daß die Primärlichtquelle die Spektren mehrerer Elemente ausstrahlt, also z. B. eine Mehrfachhohlkathode verwendet wird, oder aber mit einem Kontinuumstrahler gemessen wird. Die Trennung der verschiedenen Signale erfolgt durch spektrale Zerlegung ohne Verzicht auf Simultaneität. Bisher gibt es nur ein kommerzielles Atomabsorptionsgerät, das diese Möglichkeiten bietet.

Flammen als Absorptionsküvetten

Zunächst einiges über das Kernstück eines jeden Atomabsorptionsgerätes, die Absorptionsküvette. Meist wird dazu eine Flamme verwendet. In den meisten Fällen wird die Atomabsorptionsanalyse als Atomabsorptionsflammenphotometrie betrieben. Aber es ist natürlich nur eine spezielle Methode der Atomabsorptionsanalyse, eine für viele Aufgaben sehr geeignete Methode zwar, für andere Aufgaben, die durchaus mittels Atomabsorptionsspektrometrie gelöst werden können, recht ungeeignete Methode.

Die Atomabsorptionsanalyse mit Flammen als Absorptionsküvette ist oft ein sehr genaues Analysenverfahren. Relative Standardabweichungen unter 1% sind durchaus typisch.

Leider ist sie wenig empfindlich, vergleicht man sie mit verschiedenen Methoden der Emissionsspektalanalyse. Will man nämlich Spuren in festen Stoffen bestimmen, so reicht das Nachweisvermögen der Atomabsorptionsflammenpektrometrie oft nicht aus. Die Probe muß ja zunächst gelöst werden. Das Lösungsmittel wird mit in das Absorptionsvolumen gebracht. Das bringt im allgemeinen eine Verdünnung der Probe um etwa zwei Zehnerpotenzen. Eine weitere unvermeidliche Verdünnung geschieht durch die Flammengase. Dadurch sind immer nur relativ wenige Atome der Probe in dem nutzbaren Absorptionsvolumen.

Abb. 2 gibt einen Überblick über die beiden Standardformen für Zerstäuber-Brenner-Kombinationen, wie sie bei der Atomabsorptionsanalyse benutzt werden, und die Eigenschaften der Flammen. Beide Zerstäuber-Brenner-Kombinationen haben Vor- und Nachteile. Ob ein bestimmter Brennertyp für eine bestimmte analytische Aufgabe verwendbar ist, oder welchem der beiden Typen der Vorzug zu geben ist, das kann nur an Hand der speziellen Analysenaufgabe geprüft werden.

	Flamme mit direkter Einstäubung der Probe	Flamme mit Vorzerstäubung der Probe
Typische Zerstäuber-Brenner-Kombination		
Übliche Brenngase	Wasserstoff-Sauerstoff Acetylen-Sauerstoff	Propan - Luft Acetylen - Luft
Typische Form der Flamme	Flammensäule mit axialer Symmetrie	gestreckte Flamme
Schichtdicke	$d \sim 1 \text{ cm}$	$d \sim 10 \text{ cm}$
Strömungsgeschwindigkeit	groß	gering
Turbulenz und Rauschen	groß	gering
Temperatur	hoch	gering
optische Dichte bei vollständiger Dissoziation der Probe	gering	groß

Abb. 2. Eigenschaften der Standardflammen und der Zerstäuber-Brenner-Kombinationen für die Atomabsorptionsanalyse

Eine Flamme mit direkter Einstäubung der Probe (Typ 1) ergibt meist nur geringe Empfindlichkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit ist hoch, die Aufenthaltsdauer der Atome in dem nutzbaren Absorptionsvolumen ist gering. Man hilft sich meist damit, daß man mehrere solcher Flammen hintereinander betreibt oder aber die Strahlung mehrfach durch eine Flamme führt. So erhöht sich die Empfindlichkeit. Aber auch das Rauschen, das zusammen mit der Empfindlichkeit die Nachweisgrenze bestimmt³¹, nimmt zu. Nicht immer erhöht man nämlich auf diese Weise das Nachweisvermögen.

Ein solcher Brenner mit Direktzerstäubung erlaubt jedoch, die Parameter für die Brenngaszusammensetzung in einem sehr weiten Bereich zu variieren. Betreibt man die Sauerstoff-Acetylen-Flamme eines solchen Brenners z.B. mit Brennstoffüberschuß, so können auch die stabilen Oxide und Hydroxide der Elemente Be, Al, V, Ti, der Seltenen Erden usw. reduziert oder ihre Bildung verhindert werden^{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}. Ähnlich wirken organische Lösungsmittel. Die Bestimmung dieser Elemente in organischen Lösungen ist dadurch mit hoher Empfindlichkeit möglich.

Mit dem anderen Brenntyp mit Vorzerstäuber (Typ 2) erreicht man in der Flamme oft nicht genügend hohe Temperaturen, um eine möglichst vollständige Verdampfung und Dissoziation der Probe zu erzielen. Elemente, die stabile Oxide bilden, sind in solchen Flammen nicht oder nur mit geringer Empfindlichkeit nachweisbar.

Spezielle Flammen und Brenntypen

Wollte man eine Flamme hoher Temperatur mit Vorzerstäubung der Probe und Vormischung der Brenngase verwenden, etwa eine Acetylen-Sauerstoff-Flamme, so müßte, um Explosionen zu vermeiden, die Flamme mit großer Strömungsgeschwindigkeit brennen. Die Brenneröffnung müßte relativ klein gehalten werden. Die Flamme wäre kein brauchbares Absorptionsvolumen mehr.

Durch eine geringe Modifikation eines Direktzerstäuberbrenners (Beckman 4030) läßt sich jedoch nach KNISELEY, D'SILVA und FASSEL eine Sauerstoff-Acetylen-Flamme mit beschränkter Vorzerstäubung und Vormischung der Brenngase betreiben⁹. Über der Mündung des Beckman-Brenners ist ein dickwandiges Kohlerohr von 6 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 2,4 mm angebracht. Die an der Mündung dieses Kohlerohres ansetzende Flamme rauscht erheblich geringer als die Flamme bei Direktzerstäubung der Probe. Sie ergibt, mit Brennstoffüberschuß betrieben, in manchen Fällen ein hohes Nachweisvermögen⁸.

Einen anderen Weg haben AMOS und THOMAS¹⁰ eingeschlagen. Sie haben die Acetylenflamme nicht mit reinem Sauerstoff betrieben, wohl aber mit einem hohen Anteil von Sauerstoff (bis 60%) in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. So ist es möglich, die Flamme eines gestreckten Schlitzbrenners (30 mm × 0,45 mm) für die Bestimmung von Aluminium in wäßrigen Lösungen zu

verwenden. Der Nachweis von Aluminium ist so mit großer Empfindlichkeit möglich.

Für 1% Absorption sind weniger als 1 µg/ml Al notwendig. An den Reduktionsvorgängen in der Flamme ist der Stickstoff offenbar nicht beteiligt. Wird nämlich der Stickstoff durch Argon ersetzt, erhält man dieselben Ergebnisse.

Verwendet man jedoch nicht ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff zum Betrieb der Acetylenflamme, sondern Lachgas (N₂O), in dem Stickstoff und Sauerstoff in dem Volumenverhältnis 66,7% zu 33,3% enthalten sind, so liefert zusätzlich die freiwerdende Bindungsenergie einen Energiebeitrag für die Flamme. Die Flamme brennt mit höherer Temperatur. Die Eigenschaften der Acetylen-Lachgas-Flamme für die Atomabsorptionsanalyse haben AMOS und WILLIS¹¹ eingehend untersucht. Sie konnten bei Vorzerstäubung der Probe und Vormischung der Brenngase eine stark gestreckte Flamme verwenden. Brennerschlitze von 100 mm × 0,38 mm und von 50 mm × 0,46 mm wurden von ihnen benutzt.

Eine solche Flamme eignet sich vorzüglich für die Bestimmung der Elemente, die mit den üblichen Flammen mit Vorzerstäubung und Vormischung der Brenngase nicht oder nur schlecht bestimmt werden können, z.B. für die Bestimmung von Al, B, Be, V, W, der Seltenen Erden usw. Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Seltenen Erden mit dem Atomabsorptionsspektrometer Modell 303 von Perkin-Elmer¹² in der Acetylen-Lachgas-Flamme sind in der Tabelle 1 angegeben. Der dabei verwendete Brenner ist ebenfalls ein Schlitzbrenner mit Vorzerstäuber und Vormischung der Brenngase¹³. Die Schlitzlänge beträgt 76 mm, die Breite des Schlitzes 0,38 mm bzw. 0,53 mm.

Nachweisgrenzen für die Bestimmung verschiedener Elemente in der Flamme in Emission und in Absorption sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Seltenen Erden mittels Flammenspektrometrie (Emission und Absorption)

Element	Nachweisgrenze µg/ml		
	Flammenemission	Flammenabsorption Kontinuumstrahlung	Hohlkathodenstrahlung
Dysprosium	0,1	0,5	0,2
Erbium	0,3	1	0,2
Europium	0,0025	0,4	0,2
Gadolinium	2	60	4
Holmium	0,1	2	0,3
Lutetium	0,2	50	50
Neodym	1	40	2
Praseodym	2	60	10
Scandium	0,07	1	0,2
Samarium	0,6	10	5
Terbium	1	30	2
Thulium	0,2	0,1	0,1
Ytterium	0,3	10	0,3
Ytterbium	0,05	0,2	0,04
Nachweisgrenzen nach	A. P. D'SILVA, R. N. KNISELEY, V. A. FASSEL ⁸	V. A. FASSEL, V. G. MOSSOTTI, W. E. L. GROSSMAN, R. N. KNISELEY ⁴²	Perkin-Elmer, Mitteilung 1966 ¹²

Tabelle 2. Nachweisgrenzen für die Bestimmung verschiedener Elemente mittels Flammenspektrometrie (Emission und Absorption)

Element	Nachweisgrenze $\mu\text{g/ml}$ Flammenemission	Flammenabsorption	
		Kontinuumsstrahlung	Hohlkathodenstrahlung
Ag	0,04	0,2	0,02
Al	0,05	2	0,5
Ba	0,06	0,9	1
Bi	1	4	0,2
Ca	0,006	0,03	0,01
Co	0,2	3	0,15
Cr	0,01	0,2	0,01
Cs	0,005	0,2	0,05
Cu	0,02	0,05	0,005
Cd		(10)	0,01
Fe	0,1	1	0,05
Ga	0,03	2	1
In	0,02	0,2	0,5
K	0,002	0,03	0,005
Li	0,00015	0,004	0,005
Mn	0,007	0,07	0,01
Mg	0,04	0,01	0,003
Mo	1	0,8	0,2
Na	0,00015	0,03	0,005
Ni	0,12	0,7	0,05
Pb	0,7	2	0,15
Rb	0,002	0,04	0,02
Sn	0,7	6	2
Sr	0,005	0,06	0,02
Ti	0,5 ⁺	5	2
Tl	0,06	0,6	0,2
V	0,3 ⁺	0,6	1
Zn		(20)	0,005

Nachweisgrenzen nach	GILBERT ⁵⁴	FASSEL <i>et al.</i> ⁴² IVANOV <i>et al.</i> ⁴³	W. SLAVIN ⁴⁰
----------------------	-----------------------	--	-------------------------

Hohlkathoden als Absorptionsküvetten

Eine andere Möglichkeit, atomaren Dampf in das Absorptionsvolumen zu bringen, bieten elektrische Entladungen. Diese Möglichkeit ist bisher nur für sehr spezielle Analysenprobleme ausgenutzt worden. Erwähnenswert sind hier besonders Hohlkathodenentladungen. Die Anregung dazu gaben RUSSEL und WALSH 1959¹⁴.

Bei den Hohlkathoden als Absorptionsküvetten sind zwei Typen zu unterscheiden: 1. Hohlkathoden mit zusätzlicher Kühlung durch Wasser oder z. B. auch flüssigen Stickstoff, sogenannte «kalte Hohlkathoden», 2. Hohlkathoden ohne zusätzliche Kühlung, sogenannte «heiße Hohlkathoden», die in der Entladung u. U. in helle Rotglut kommen.

Gekühlte Hohlkathoden verwendet man vorzugsweise dann als Absorptionsküvetten, wenn die Absorptionslinien besonders scharf sein sollen, etwa bei der Analyse eines Gemisches von Isotopen des gleichen Elementes, deren Absorptionslinien sehr nahe beieinander liegen. GOLEB *et al.* bestimmten das Isotopenverhältnis von ²³⁸U und ²³⁵U¹⁵ sowie von ⁶Li und ⁷Li¹⁶ mittels Atomabsorption in einer gekühlten Hohlkathode.

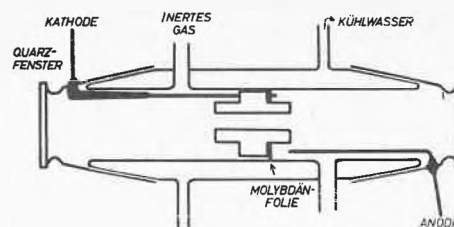


Abb. 3. Die «heiße Hohlkathode» nach IVANOV *et al.*¹⁸ als Absorptionsküvette

Für die Bestimmung von Elementen werden zwar auch gekühlte Hohlkathoden – von GOLEB und BRODY¹⁷ z. B. zur Bestimmung von μg -Mengen Natrium, Magnesium, Calcium, Beryllium und Silicium – verwendet, häufiger jedoch heiße Hohlkathoden. Eine heiße Hohlkathode als Absorptionsküvette nach IVANOV *et al.*¹⁸ zeigt Abb. 3. Der Atomdampf wird in einer solchen Hohlkathode nicht nur durch Kathodenzerstäubung, sondern auch durch Verdampfung erzeugt. Schaltet man nämlich die Entladung ab, so geht das Absorptionssignal oft nur sehr langsam zurück. Die thermisch träge Hohlkathode liefert noch mehrere Sekunden lang Atomdampf in das Absorptionsvolumen.

Obwohl bei der Atomabsorptionsanalyse mit Hohlkathoden als Absorptionsküvetten der Atomdampf nicht durch Lösungsmittel verdünnt wird und das Entladungsgas (meist Argon) nur langsam durch das Absorptionsvolumen strömt, sind Empfindlichkeit und Nachweisvermögen nicht besonders groß. Das liegt daran, daß die Verweilzeit der Atome in dem nutzbaren Absorptionsvolumen gering ist. Infolge des geringen Druckes im Entladungsgefäß (meist nur einige Torr) kann das verdampfte Probenmaterial schnell aus dem nutzbaren Absorptionsvolumen herausdiffundieren. GATEHOUSE und WALSH¹⁹ konnten aber immerhin noch 0,005% Silber in Kupfer bestimmen; IVANOV *et al.*¹⁷ bestimmten 10^{-7} bis 10^{-8} g Kupfer und Calcium in der Hohlkathode.

Da die Hohlkathodenentladung jedoch in einer Edelgasatmosphäre erfolgt, kann sie vorteilhaft in dem Wellenlängenbereich verwendet werden, in dem die Flamme wegen ihrer starken unspezifischen Absorption unbrauchbar ist, nämlich im Vakuumultraviolett, bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ also^{20, 21}.

Kohle- oder Graphitrohre als Absorptionsküvetten

Kommt es bei der Atomabsorptionsanalyse auf große Empfindlichkeit und großes Nachweisvermögen an, so ist weder die Flamme noch die Hohlkathode als Absorptionsküvette geeignet. Bei solchen Forderungen ist ein geheiztes Kohle- oder Graphitrohr anderen Absorptionsküvetten überlegen.

Im Grunde handelt es sich dabei um einen KINGSchen Ofen²². Die große Empfindlichkeit bei der Absorptionsmessung, die sich mit solchen Anordnungen erreichen läßt, beruht darauf, daß der Probendampf nicht – wie

bei der Atomabsorptionsflammspektrometrie – durch Lösungsmittel und Brenngase verdünnt wird, sondern durch thermische Verdampfung der festen Probe in das Absorptionsvolumen gelangt. Da meist bei Atmosphärendruck oder höherem Druck verdampft wird, diffundiert der Probendampf erheblich langsamer aus dem nutzbaren Absorptionsvolumen heraus als etwa in einer Hohlkathode als Absorptionsküvette. Bei schneller Verdampfung kleiner Proben läßt sich erreichen, daß der atomare Dampf fast der gesamten Probe gleichzeitig in dem nutzbaren Absorptionsvolumen ist.

Schnelle Verdampfung und vollständige Dissoziation der Probe erreicht man um so leichter, je höher die Temperatur des Ofens ist. Ein Quarzrohrföfen, wie ihn z. B. VIDALE²³ zu Messungen an Natrium benutzt hat, ist dazu nur in speziellen Fällen geeignet. Für viele analytische Probleme, bei denen es um den Nachweis sehr kleiner Spuren geht, ist hingegen die Anordnung von L'vov^{24, 25} gut geeignet.

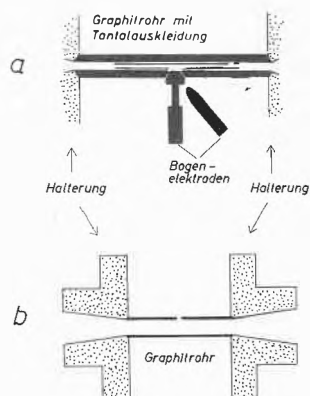


Abb. 4. Graphitküvetten nach L'vov (a) und nach MASSMANN (b)

Die Apparatur von L'vov ist nicht ganz einfach. Ein Schema zeigt Abb. 4a. Sie besteht im wesentlichen aus einem 10 cm langen Graphitrohr, in das ein dünnwandiges Tantalrohr eingeschoben ist. Die Probe wird als Lösung auf eine vorher präparierte Kohlelektrode gegeben, die in eine konische Bohrung in der Wand des Graphitrohres eingesetzt wird. Die Verdampfung erfolgt durch einen elektrischen Lichtbogen, der außen an der Kohlelektrode gezündet wird. Das Graphitrohr wird durch Widerstandsheizung ebenfalls auf hohe Temperatur gebracht. Diese Anordnung befindet sich in einer mit Quarzfenstern versehenen kühlbaren Argonkammer.

Wegen der Beschränkung durch die verwendete Glasoptik des Spektrometers konnte L'vov nur im sichtbaren Spektralbereich messen. Nur in drei Fällen hat er die empfindlichsten Resonanzlinien verwenden können. Er konnte so $5 \cdot 10^{-11}$ g Li, $2 \cdot 10^{-11}$ g Sr und $1 \cdot 10^{-10}$ g Ba nachweisen.

Eine Absorptionsküvette nach L'vov haben NIKOLAEV und Mitarbeiter für verschiedene Spurenanalysen benutzt. Bei der Bestimmung von Aluminium in reinen Metallen und Legierungen²⁶ ergab sich als Nachweisgrenze $1,5 \cdot 10^{-11}$ g bzw. $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Bei der Bestimmung von Zink in reinen Metallen und Legierungen^{27, 28} wurde mit einem Druck von 4 Atmosphären in der Argonkammer gearbeitet. Mit der Linie 3075,9 Å ließen sich $4 \cdot 10^{-9}$ g Zink nachweisen, mit der empfindlicheren Resonanzlinie 2138,6 Å $1 \cdot 10^{-12}$ g Zink.

Die Graphitküvette nach L'vov ist für die übliche Routineanalyse ein kompliziertes Gerät. Nachteilig ist außerdem der geringe Lichtleitwert der Küvette. Da man in einer solchen Küvette nur eine begrenzte Probenmenge verdampfen kann, ist das Absorptionssignal zeitlich veränderlich. Die Messung der maximalen Absorption muß sehr schnell erfolgen. Das gelingt um so besser, je größer der Strahlungsfluß durch die Küvette ist, je größer also auch der Lichtleitwert der Küvette ist.

Eine in der Handhabung einfachere Küvette³⁰ mit größerem Lichtleitwert zeigt Abb. 4b.

Sie besteht lediglich aus einem Graphitrohr von 5,5 cm Länge, das sich in einer Argonkammer bei Atmosphärendruck befindet. Der Innendurchmesser des Graphitrohres beträgt 8 mm, die Wandstärke 1 mm. Die Probe wird entweder als Lösung mit einer Mikropipette durch eine Bohrung ($\varnothing = 1$ mm) in der Wand des Graphitrohres eingebracht und durch schwaches Heizen in der Küvette eingedampft oder – wenn feste Proben analysiert werden – in abgewogener Menge von der Seite her eingelegt.

Die Verdampfung der festen Probenbestandteile geschieht (anders als bei L'vov) ausschließlich durch elektrische Widerstandsheizung des Rohres. Den Heizstrom liefert ein regelbarer Transformator mit sekundär maximal 10 Volt und 400 Amp. Das Graphitrohr erreicht damit eine Temperatur von über 2600°C.

Argon strömt als Schutzgas sehr langsam durch die Kammer. Dadurch wird der Abbrand des Graphitrohres vermindert. Es wurde darauf verzichtet, die Kammer mit Quarzfenstern zu verschließen. Solche Fenster bedampfen leicht, müssen oft gereinigt werden und hindern mehr, als sie dienlich sind. Dadurch wird allerdings auf die Möglichkeit verzichtet, bei anderem als Atmosphärendruck zu messen.

Die Absorptionsküvette ist in dieser Form sehr einfach und sehr schnell zu bedienen. Um eine Probe in die Küvette zu bringen, sind nur einige Sekunden Zeit notwendig.

Tabelle 3 zeigt die Empfindlichkeit beim Nachweis verschiedener Elemente in der Graphitküvette^{29, 30}. Als Proben wurden 0,04 ml Lösung in die Küvette gegeben. Die Konzentration der Matrix betrug 1 g/100 ml Lösung.

Um 1% Absorption in der heißen Graphitküvette zu erreichen, braucht man im allgemeinen nur 1/1000 der Konzentration, die man für die Flamme benötigt, obwohl man nur 0,04 ml Lösung in die Graphitküvette gibt. Die Standardabweichung beträgt bei kleinen Extinktionen unter der Bedingung, daß gleichzeitig eine Bezugsintensität mitgemessen wird, $\sigma_E = 0,0015$. Daraus ergibt sich nach KAISER³¹ als kleinste sicher nachweisbare Extinktion $E = 3 \cdot \sigma_E = 0,0045$. Die Konzentration

Tabelle 3. Die Empfindlichkeit beim Nachweis einiger Elemente in der Graphitküvette. Die Proben wurden als Lösungen (0,04 ml) in die Graphitküvette gegeben

Element	Linie Å	Empfindlichkeit $\frac{dE}{dm}$ in μg^{-1}	Für 1% Absorption erforderliche Menge in g	Konzentration in $\mu\text{g/ml}$
Cd	2288,0	2200	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Zn	2138,6	5500	$8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ag	3280,7	4900	$9 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Na	5889,9	600	$7 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Mn	2794,8	560	$8 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	2833,1	410	$1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Sb	2311,5	40	$1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Bi	3067,7	24	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Hg	2536,6	22	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$
In	3039,4	21	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$

nen bzw. Mengen, die für 1% Absorption angegeben sind, entsprechen daher unter diesen Bedingungen etwa der Nachweisgrenze.

Laserdampfwolken als Absorptionsvolumen

Ein weiteres interessantes Absorptionsvolumen stellen Laserdampfwolken dar. Wie bei der Verdampfung in der Graphitküvette wird auch bei der Verdampfung durch Laserstrahlung vermieden, daß die Probe durch Fremdstoffe verdünnt wird. Auch bei der Verdampfung durch Laserstrahlung wird festes Probenmaterial verdampft.

Bereits die Emissionsspektralanalyse mit Laserverdampfung zeigt durch die Beobachtung der Selbstumkehr der Spektrallinien, daß die Dampfwolken zu einem großen Teil freie, nicht emittierende Atome enthalten. Durchstrahlt man die Dampfwolke mit einer getriggerten Xenon-Blitzlampe, so erscheinen die Resonanzlinien der Elemente des Probendampfes in Absorption. Solche Untersuchungen wurden von HAGENAH, LAQUA und MOSSOTTI durchgeführt^{32, 33}. Wegen der gleichzeitig auftretenden Untergrundabsorption durch den Probendampf, wodurch die Messung der Resonanzabsorption gestört wird, ist es notwendig, bei einer benachbarten Wellenlänge diese Untergrundabsorption mitzumessen und bei der Auswertung zu berücksichtigen. Für die Atomabsorptionsanalyse mit Laserverdampfung ist daher ein Mehrkanalspektrometer erforderlich.

Hohlkathoden als Primärlichtquellen

Als Primärlichtquellen verwendet man bei der Atomabsorptionsanalyse meist Lichtquellen, die das Linienspektrum eines oder auch mehrerer Elemente mit konstanter Intensität auszustrahlen vermögen. Meist sind das Hohlkathodenlampen, gelegentlich auch andere Gasentladungslampen. Hohlkathodenlampen gibt es inzwischen von mehr als 70 Elementen.

Um bei der Atomabsorptionsanalyse möglichst empfindlich messen zu können, muß man mit geringer spek-

traler Bandbreite messen; um genau messen zu können, braucht man eine konstante Lichtquelle mit großer Strahlungsdichte. Beide Forderungen gleichzeitig zu erfüllen, ist nur begrenzt möglich. Eine Hohlkathodenentladung gibt nur dann schmale Linien, wenn sie mit geringer Stromstärke betrieben wird. Geringe Stromstärke aber bedeutet: geringe Strahlungsdichte.

Die Ca-Resonanzlinie 4227,7 Å z. B. wird von einer Ca-Hohlkathodenlampe, wie sie von KAZUO YASUDA für Linienbreitenmessungen benutzt wurde³⁴, bei 90 mA Betriebsstromstärke mit einer Halbwertsbreite von 41 mÅ, bei 80 mA mit 36 mÅ, bei 60 mA mit 31 mÅ und bei 40 mA mit einer Halbwertsbreite von 27 mÅ emittiert.

Bei der praktischen Atomabsorptionsanalyse ist stets ein Kompromiß zwischen den Forderungen nach geringer Linienbreite, d. h. hoher Empfindlichkeit, und großer Strahlungsdichte notwendig. Zu diesem Problem lieferten SULLIVAN und WALSH³⁵ einen entscheidenden Beitrag. Die von ihnen entwickelte Hochintensitätslampe erfüllt weitgehend beide Forderungen: hohe Intensität bei geringer Linienbreite.

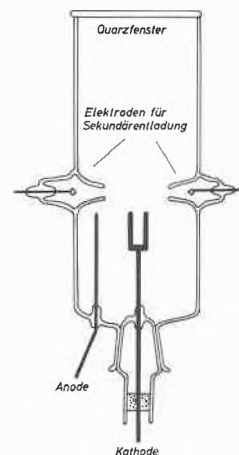


Abb. 5. Die Elektrodenanordnung in einer Hochintensitätslampe

Abb. 5 zeigt den Aufbau einer solchen Lampe. Eine Hohlkathodenentladung liefert den atomaren Dampf. Vor der Mündung der Hohlkathode wird dieser Dampf nochmals in der positiven Säule einer zusätzlichen Glimmentladung angeregt.

Eine andere wichtige Forderung, die die Primärlichtquellen bei der Atomabsorptionsanalyse betrifft, läßt sich auch heute nur in speziellen Fällen erfüllen, die Forderung nämlich, ein und dieselbe Primärlichtquelle bei der Bestimmung mehrerer Elemente verwenden zu können. Diese Forderung sieht u. U. verschieden aus, je nachdem, ob an eine Primärlichtquelle für ein Einkanal- oder für ein Mehrkanalgerät gedacht wird. Die Primärlichtquelle braucht im ersten Fall die Strahlung der Resonanzlinien mehrerer Elemente nicht unbedingt gleichzeitig auszusenden, im zweiten Fall muß sie es.

Auf andere Lichtquellen als Hohlkathoden- und Gasentladungsspektrallampen soll hier nicht eingegangen

werden. Man erreicht mit ihnen bisher keine so große Intensitätskonstanz ($\sigma = 0,1$ bis $0,2\%$) wie mit Hohlkathodenlampen.

Hohlkathodenlampen, die die Spektren mehrerer Elemente nacheinander liefern, haben JONES und WALSH entwickelt³⁶. Da in einer solchen Lampe mehrere Hohlkathodenzyylinder verschiedener Elemente nebeneinander angeordnet sind und wechselweise betrieben werden, so muß die Justierung der Lampe im Spektrometer jeweils verändert werden, wenn verschiedene Elemente nacheinander bestimmt werden.

Hohlkathodenlampen, die die Spektren mehrerer Elemente gleichzeitig und im gleichen optischen Blickfeld aussenden^{37, 38, 39, 40, 41}, werden als Primärlichtquellen bei Ein- und Mehrkanalgeräten benutzt. Es ist bekannt, daß mit Hohlkathoden, die die anzuregenden Elemente als Legierungsbestandteile enthalten, im allgemeinen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Solche Hohlkathoden liefern meist nicht genügend konstante Linienintensitäten und zeigen vielfach bereits nach wenigen Betriebsstunden eine beträchtliche Verarmung der leichter zerstäubbaren Legierungsbestandteile.

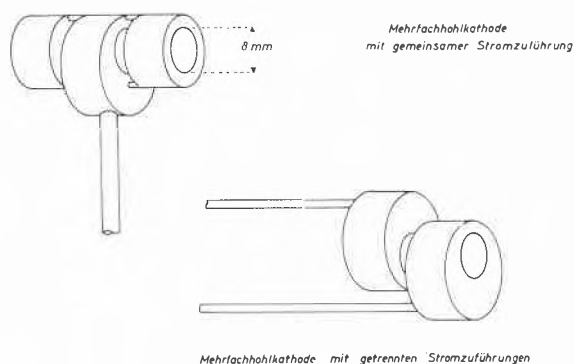


Abb. 6. Elektrodenanordnung in einer Mehrfachhohlkathodenlampe

Andere Wege wurden daher eingeschlagen, um Mehrfachhohlkathoden herzustellen. Man verwendet nicht Legierungen, sondern reine Metalle zum Aufbau der Hohlkathoden. Eine Möglichkeit besteht darin (Abb. 6), mehrere ringförmige Kathodenzyylinder aus verschiedenen reinen Metallen axial hintereinander anzuordnen^{37, 38}. Eine andere Möglichkeit haben KAZUO YASUDA und Mitarbeiter ausgenutzt³⁹. Sie pressen Späne oder Pulver der reinen Metalle zu einer Hohlkathode zusammen und festigen den Kathodenkörper durch Sintern. Beide Typen haben sich insbesondere in der Mehrkanalatomabsorptionsanalyse gut bewährt.

Kontinuumstrahler als Primärlichtquellen

Verwendet man Kontinuumstrahler als Primärlichtquellen^{4, 7, 42, 43}, so kommt man im allgemeinen mit zwei Strahlern aus, mit einer Wolframlampe für den Wellenlängenbereich $\lambda > 3800 \text{ \AA}$ und z.B. mit einer Xenon-Hochdrucklampe für den ultravioletten Spektralbereich.

Solche Primärlichtquellen sind also für die Atomabsorptionsanalyse auf viele Elemente geeignet. Die Anforderungen an das Spektrometer werden dann allerdings erheblich größer, als wenn Linienstrahler als Primärlichtquellen verwendet werden.

PARSONS *et al.*⁴⁴ haben Linienbreiten von 60 Elementen für verschiedene Flammentypen berechnet und tabelliert. Berücksichtigt man nur Doppler- und Stoßverbreiterung, so ergeben sich je nach Element Linienbreiten zwischen etwa 10 und 100 mÅ.

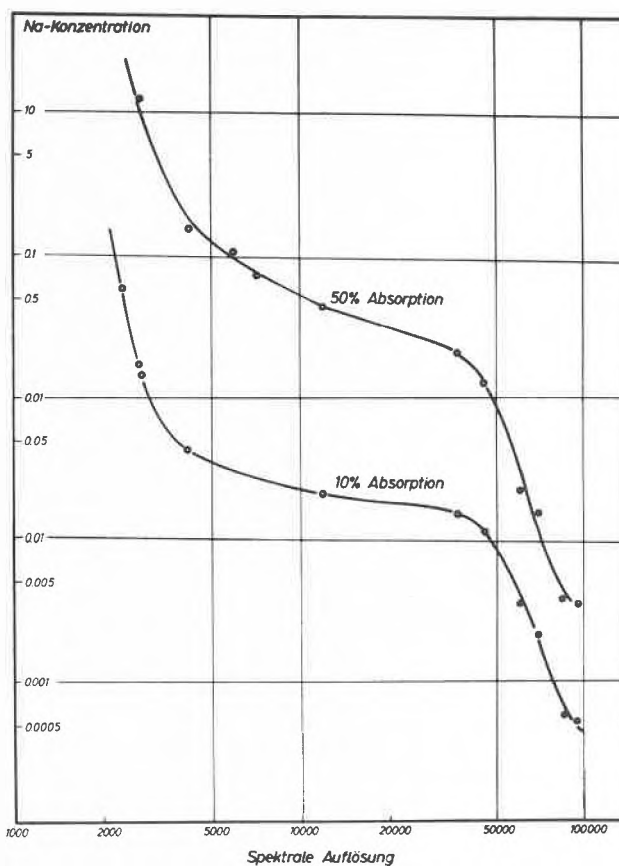


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der spektralen Auflösung der Meßanordnung bei der Bestimmung von Natrium in der Graphitküvette

Um mit unverminderter Empfindlichkeit messen zu können, muß die spektrale Auflösung daher meist größer als 100000 sein. Abb. 7 zeigt, wie z. B. die Absorption von Natrium in der Graphitküvette von der Auflösung des Spektrometers abhängt. Als Ordinate ist diejenige Konzentration (in p.p.m.) aufgetragen, die notwendig ist, um mit 0,03 ml Lösung eine Absorption von 10% bzw. 50% zu erreichen. Ähnliche Kurven ergeben sich auch mit der Flamme als Absorptionsvolumen. Die Kurven sind dann nach höheren Konzentrationen hin verschoben. Mit dem verwendeten Spektrometer war jedoch nur eine maximale Auflösung von 45000 erreichbar. Für die Meßwerte bei der Auflösung $R > 50000$ wurde daher nicht mit einem Kontinuumstrahler, sondern mit einer

Natriumdampfampe bei vermindertem Strom eingestrahlt. Wie bei Hohlkathodenlampen vermindert sich auch bei Natriumdampfampfen die Linienbreite, wenn man die Entladung mit vermindertem Strom betreibt. Die den interferometrisch gemessenen Linienbreiten entsprechende äquivalente Auflösung wurde berechnet.

In manchen Fällen ist das Nachweisvermögen, das bei der Atomabsorptionsanalyse mit Kontinuumstrahlern als Primärlichtquelle erreicht wird, nicht oder nur wenig geringer als das Nachweisvermögen mit Hohlkathoden als Primärlichtquelle. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung der Seltenen Erden mit einem üblichen Atomabsorptionsgerät. In der Tabelle 1 sind die Nachweisgrenzen zu vergleichen, die mit Flammenspektrometrie in Emission⁸ und in Absorption mit Kontinuumstrahlung⁴² und Hohlkathodenstrahlung¹² als Primärlichtquelle bestimmt wurden.

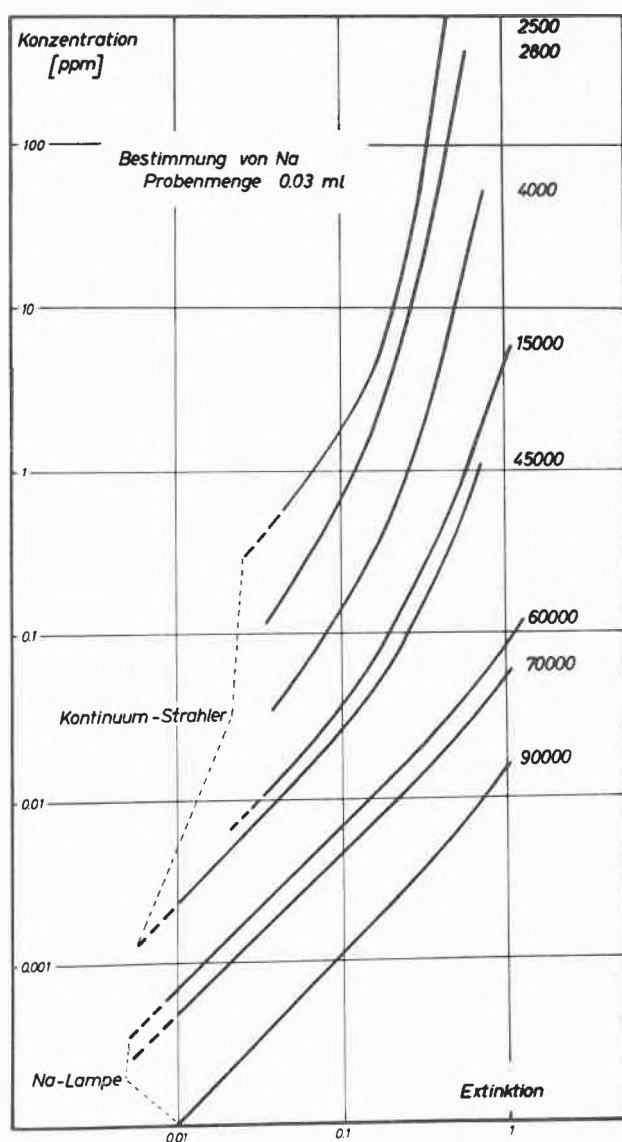


Abb. 8. Eichkurven für die Bestimmung von Natrium in der Graphitküvette. Als Parameter ist die spektrale Auflösung der Meßanordnung angegeben

Unzulängliche Auflösung hat aber nicht nur den Nachteil der geringeren Empfindlichkeit. Auch die Form der Eichkurve hängt von der Auflösung ab. Abb. 8 zeigt, daß sich die Eichkurven für Natrium mit abnehmender Auflösung immer mehr durchkrümmen. In der logarithmischen Darstellung der Abb. 8 verlaufen sie – besonders im Bereich größerer Extinktionen – nicht mehr unter 45°. Das ist ein Nachteil für die praktische Analyse. Der verwendbare Meßbereich wird eingeschränkt. Die Konzentrationsbestimmung bei großen Konzentrationen wird ungenau.

Die Atomabsorptionsanalyse mit Kontinuumstrahlern als Primärlichtquelle erfordert also größere Auflösung, als sie mit den derzeitigen handelsüblichen Atomabsorptionsgeräten zu erreichen ist. Da mit einem Kontinuumstrahler jedoch mehrere Elemente bestimmt werden können, ist er besonders für die Mehrkanalatomabsorptionsanalyse als Primärlichtquelle geeignet, nämlich für die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente. Darüber hinaus ist er besonders für die gleichzeitige Messung von Bezugssignalen geeignet. Die Bezugsstrahlung kann dann nämlich immer bei günstigen, den Analysenlinien benachbarten Stellen im Spektrum gemessen werden, wodurch sich z.B. eine besondere Stabilisierung der Lichtquelle erübrigt.

Atomabsorptionsanalyse bei kleinen Wellenlängen

Die Atomabsorptionsanalyse bei kleinen Wellenlängen, insbesondere bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$, erfordert eine besondere Analysentechnik. Im nahen Vakuumultraviolett liegen die empfindlichsten Resonanzlinien einer Reihe wichtiger Elemente, zwischen 1750 $\text{\AA}$ und 2000 $\text{\AA}$ z.B. die empfindlichsten Linien von Phosphor, Schwefel, Arsen, Selen, Jod und Quecksilber.

Auch unterhalb von 2000 $\text{\AA}$ kann man zunächst noch ohne Vakuumspektrometer messen. Die Schwierigkeit in diesem Wellenlängenbereich beruht insbesondere darauf, daß im Absorptionsvolumen schwankende Störabsorption auftritt, daß z.B. bei Flammen als Absorptionsküvette die unruhigen Flammengase absorbieren. GIDLEY⁴⁵ hat die Absorption von Acetylen- und Leuchtgasflammen bei größeren Wellenlängen verfolgt. Mit abnehmender Wellenlänge zeigt sich schon oberhalb von 2000 $\text{\AA}$ eine steile Flanke in der Absorption der Flammengase. Bei 2100 $\text{\AA}$ absorbieren diese Flammen bereits etwa 35% der Strahlung. Werden Probenlösungen eingestäubt, so kann die Störabsorption auf über 90% steigen. Über ähnliche Beobachtungen berichtet WILLIS⁴⁶.

Bei Wellenlängen $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ hat ALLAN⁴⁷ diese Störabsorption gemessen. Bei 1960 $\text{\AA}$ absorbiert z.B. allein die Flamme, eine 10 cm lange Luft-Wasserstoff-Flamme über 50%, eine Luft-Acetylen-Flamme über 70% der Strahlung. Trotz dieser Schwierigkeiten sind auch mit Atomabsorptionsflammspektrometrie verschiedene Elemente in diesem Wellenlängenbereich bestimmt worden; z.B. Arsen^{48, 49} und Selen⁵⁰.

Naheliegend ist, in diesem Wellenlängenbereich auf die Flamme zu verzichten und andere Absorptionsküvetten zu verwenden, in denen keine Störabsorption durch Fremdgase auftritt und in denen kein Lösungsmittel mitverdampft. SULLIVAN hat, wie WALSH^{51, 52} berichtet, Hohlkathoden als Absorptionsküvette verwendet. Er konnte in Hohlkathoden aus Kupfer 0,01 bis 0,05% Phosphor durch Messung der Atomabsorption der Phosphorlinie 1775 Å bestimmen.

Eine andere Möglichkeit ist, die Graphitküvette in diesem Wellenlängenbereich zu verwenden⁵³. Aber auch in der Graphitküvette tritt in diesem Wellenlängenbereich bei der Verdampfung der Proben erheblich Störabsorption auf. Um mit diesen Störungen fertig zu werden, ist es notwendig³⁰, bei einer benachbarten Wellenlänge ein Bezugssignal mitzumessen. Es ist also notwendig, ein Zweikanalspektrometer für die Messung der Atomabsorption zu verwenden. Damit bekommt man auch dann zuverlässige Analysenresultate, wenn die Resonanzabsorption nur einen Bruchteil der schwankenden Störabsorption ausmacht.

Bei der praktischen Analyse wird der Strahlungsfluß bei der Wellenlänge einer Analysenlinie und einer benachbarten Bezugslinie gemessen und elektronisch der Quotient der Meßwerte gebildet. Ein Rest der Analysenstörungen bleibt auch dann. Das liegt insbesondere daran, daß sich die Störabsorption nicht nur mit der Wellenlänge ändert, sondern bei verschiedenen Wellenlängen zudem noch einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf zeigt. Der Mittelwert des verbleibenden Störsignals läßt sich durch Blindanalysen leicht bestimmen und bei der Eichung berücksichtigen. Die Schwankungen der nicht kompensierten Störabsorption begrenzen hingegen das Nachweisvermögen.

Nach dieser Methode läßt sich Arsen in verschiedenen Salzlösungen mit der Linie 1890,4 Å bis zu einer Menge von 0,6 ng bestimmen, mit der Linie 1972,9 Å bis zu einer Konzentration von 0,06 µg/ml⁵³. Bei der Bestimmung von Selen mit der Linie 1960,9 Å ergibt sich als Nachweisgrenze für die Konzentrationsbestimmung 0,2 µg/ml.

Schlußbemerkung

Auf dem Gebiet der Atomspektrometrie hat besonders in den letzten Jahren eine vielseitige Entwicklung eingesetzt. Die Standardmethode, die Atomabsorptionsflammspektrometrie, erlaubt heute, mehr als 70 Elemente mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Daneben sind andere, meist speziellere Verfahren entwickelt worden, die zum Teil erheblich nachweisstärker sind, die u.U. auch die Analyse fester Proben oder – wie bei der Laserverdampfung – Lokalanalysen ermöglichen. Atomabsorptionsanalyse mit Mehrkanalgeräten erlaubt auch dann zu messen, wenn schwankende Störabsorption auftritt. Durch die gleichzeitige Messung von Bezugssignalen, insbesondere durch die gleichzeitige Messung der Resonanzabsorption eines Bezugselementes,

sollte künftig manches Problem lösbar sein, für das die Atomabsorptionsanalyse heute noch als ungeeignet erscheint.

Literatur

1. A. WALSH, *Spectrochemical Analysis*, Commonwealth Sciences and Industrial Research Organization, Australian Office of Journals Patents, Trademarks, and Designs, 163,586 (23,041/53), Nov. 17, 1953.
2. J.P. SHELTON und A. WALSH, *Handbook of the Third Exhibition of the Institute of Physics*, 42 S., Melbourne 1954.
3. V.A. FASSEL, R.H. CURRY und R.N. KNISELEY, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 1127.
4. V.A. FASSEL und V.G. MOSSOTTI, *Anal. Chem.* 35 (1963) 252.
5. W. SLAVIN und D.C. MANNING, *Anal. Chem.* 35 (1963) 253.
6. V.A. FASSEL, R.H. CURRY, R.B. MYERS und R.N. KNISELEY, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1962.
7. V.G. MOSSOTTI und V.A. FASSEL, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 1117.
8. A.P. D'SILVA, R.N. KNISELEY und V.A. FASSEL, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1287.
9. R.N. KNISELEY, A.P. D'SILVA und V.A. FASSEL, *Anal. Chem.* 35 (1963) 910.
10. M.D. AMOS und P.E. THOMAS, *Anal. Chim. Acta* 32 (1965) 139.
11. M.D. AMOS und J.B. WILLIS, *Spectrochim. Acta* 22 (1966) 1325.
12. Perkin Elmer (1966), Nachweisgrenzen zum Model 303.
13. D.C. MANNING, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 4 (1966) 267.
14. B.J. RUSSEL und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 15 (1959) 883.
15. J.A. GOLEB, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1978.
16. J.A. GOLEB und Y. YUKOYAMA, *Anal. Chim. Acta* 30 (1964) 213.
17. J.A. GOLEB und J.K. BRODY, *Anal. Chim. Acta* 28 (1963) 457.
18. N.P. IVANOV, M.N. GUSINSKI und A.D. ESIKOV, *Ž. anal. Chim.* 20 (1965) 1133.
19. B.M. GATEHOUSE und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 602.
20. A. WALSH in *Spectroscopy*, Herausgeber: M.J. WELLS, Publisher: The Institute of Petroleum, London 1962, S. 13–26.
21. A. WALSH, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1963, S. 127–42.
22. A.S. KING, *Astrophys. J.* 28 (1908) 300, 56 (1922) 318; A.S. KING und R.B. KING, *Astrophys. J.* 82 (1935) 377; R.B. KING und D.C. STOCKBARGER, *Astrophys. J.* 91 (1940) 488.
23. G.L. VIDALE, Space Science Laboratory, Aerospace Operation, General Electric T.I.S. Rep. R 60 SD 330 (1960).
24. B.V. L'VOV, *Ing. Fiz. Ž.* 2 (1959) 44.
25. B.V. L'VOV, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761.
26. G.I. NIKOLAEV und V.B. ALESKOVSKY, *Ž. anal. Chim.* 18 (1963) 816.
27. G.I. NIKOLAEV, *Ž. anal. Chim.* 19 (1963) 63.
28. G.I. NIKOLAEV, *Ž. anal. Chim.* 20 (1965) 445.
29. H. MASSMANN, *XII. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Exeter 1965, S. 275–8.
30. H. MASSMANN, 2. Internationales Symposium Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, Dresden 1965.
31. H. KAISER und H. SPECKER, *Z. anal. Chem.* 149 (1956) 46; H. KAISER, *Z. anal. Chem.* 209 (1965) 1; H. KAISER, *Z. anal. Chem.* 216 (1966) 80.
32. W.-D. HAGENAH, K. LAQUA und V. MOSSOTTI, *XII. Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Exeter 1965, S. 282–3.
33. W.-D. HAGENAH, K. LAQUA, V. MOSSOTTI, *Anal. Chem.*, im Druck.
34. KAZU YASUDA, *Anal. Chem.* 38 (1966) 592.
35. J.V. SULLIVAN und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 721.
36. W.G. JONES und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 249.
37. H. MASSMANN, *Z. Instrumentenkde.* 71 (1963) 225.
38. L.R.P. BUTLER und A. STRASHEIM, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1207.
39. KAZU YASUDA, MAKOTO OUSAWA und HISASUKE TAKEUCHI, U.S. Pat. 3164466 (1965).
40. J. VOLLMER und W. SLAVIN, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 3 (1964) 165.
41. D.C. MANNING, D.J. TRENT und J. VOLLMER, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 4 (1965) 234.
42. V.A. FASSEL, V.G. MOSSOTTI, W.E.L. GROSSMAN und R.N. KNISELEY, *Spectrochim. Acta* 22 (1966) 347.
43. N.P. IVANOV und N.A. KOZYREVA, *Ž. anal. Chim.* 19 (1964) 1266.

44. M. L. PARSONS und J. D. WINEFORDNER, *Appl. Spectroscop.* 20 (1966) 223.
45. J. A. F. GIDLEY, *Limites of Detection in Spectrochemical Analysis*, S. 3-44, London 1964.
46. J. B. WILLIS, *Methods of Biochemical Analysis*, Herausgeber: D. GLICK, Vol. II, Interscience, New York 1963.
47. J. E. ALLAN, *4th Australian Spectroscopy Conference*, August 1964.
48. D. J. DAVID, *4th Australian Spectroscopy Conference*, August 1964.
49. W. SLAVIN, *Perkin-Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 24 (Sept. 1964).
50. S. SPRAGUE, D. C. MANNING und W. SLAVIN, *Perkin Elmer Atomic-Absorption Newsletter* 20 (May 1964).
51. A. WALSH, *Spectroscopy*, Herausgeber: M. J. WELLS, published of the Institute of Petroleum, London 1962, S. 13-26.
52. A. WALSH, *Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Washington 1963, S. 127-42.
53. H. MASSMANN, *Z. anal. Chem.*, im Druck.
54. P. T. GILBERT jr., *Encyclopedia of Spectroscopy*, New York 1960, Herausgeber: G. L. CLARK, S. 346-62.

Problems and Progress in High Resolution Mass Spectrometry*

By K. BIEMANN and P. V. FENNESSEY

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Massachusetts, U.S.A.)

During the last few years mass spectrometry has developed from a technique used mainly by the physicist and analytical chemist to a method that is now an integral part of the instrumentation used by the organic chemist.

The reason for this sudden importance was the realization that it provides specific structural information not available by other measurements and this makes mass spectrometry a valuable complement to other spectroscopic techniques. Furthermore, its extreme sensitivity permits one to obtain mass spectra from substances available only in amounts insufficient for other methods such as infrared or nuclear magnetic resonance spectra.

The interpretation of the mass spectrum of an organic compound is based on a logical, but empirical, recogni-

tion of the nature of the various particules produced on electron impact, which represent either the positively charged molecule or fragments thereof. The physical data displayed in the mass spectrum is the mass and relative abundance of these ions.

This principle shall be outlined using a by now classical example. Based on the known structure of deacetylaspidoasperine (I) its mass spectrum could be interpreted as outlined in Fig. 1.¹ Once this had been accomplished the structure of a number of related alkaloids could be determined from a comparison of their mass spectra with that shown in Fig. 1.

The mass spectra of a wide variety of compound types have been studied and the resulting data were very successfully used for the determination of the structure of

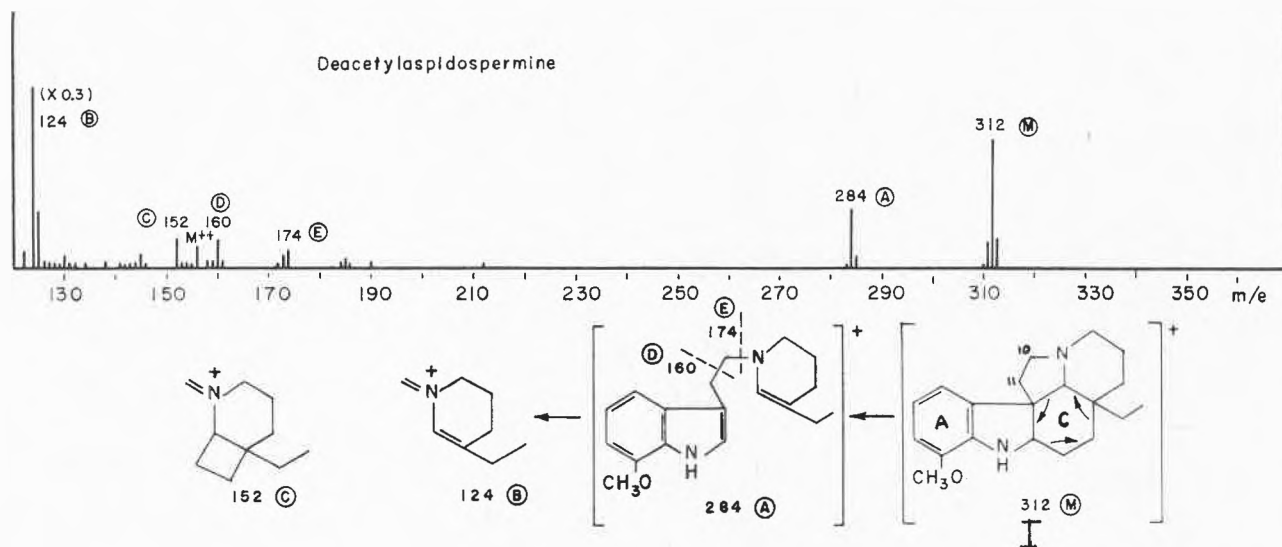


Fig. 1. Mass spectrum of an alkaloid

* Lecture delivered (by K.B.) at the 1st Swiss Chemical Convention on the occasion of the 3rd International Exhibition of Laboratory, Measurement and Automation Techniques in Chemistry, October 17th to 21st, Basle. Part V of the series «Computer-aided

Interpretation of High Resolution Mass Spectra». For part IV see ref.¹¹.

¹ K. BIEMANN, M. SPITELLER-FRIEDMANN and G. SPITELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 631.

organic compounds.² Until very recently, all this work was done using conventional spectra of the type shown in Fig. 1.

It is obvious, however, that it would have been very difficult or impossible to interpret such a spectrum if absolutely nothing were known of the compound. Mass 124 can be composed of different sets of atoms, such as C_9H_{16} or $C_8H_{12}O$ or even $C_7H_{12}N_2$. For the ion at mass 312 many more combinations are possible and it is here where a more recent modification, namely high resolution mass spectrometry comes into play.

Table I

Masses of atoms		Masses of molecules or groups	Difference
1H	1.007825	$-C_{10}H_8$	128.0626
^{12}C	12.000000	C_9H_{20}	128.1565
^{13}C	13.003355	$C_8H_{18}N$	128.1439
^{14}N	14.003037	$-C_7H_{12}^{32}S$	128.0660
^{16}O	15.994914		0.0034
^{35}Cl	34.968853		
^{37}Cl	36.965903		

About eight years ago BEYNON showed³ that it is practically possible to determine routinely the mass of an ion with an accuracy that enables one to calculate, within limits, its elemental composition. Table I illustrates this point. Summation of the accurate mass of 10 carbon atoms plus 8 hydrogen atoms gives 128.0626 while replacement of one carbon by 12 hydrogens leaves the nominal mass unchanged (128) but increases the fractional mass by 93.9 millimass units. Similar replacement of CH_2 by N changes the mass by a small amount, etc. Obviously, if one can determine the mass of an ion to better than ± 2 millimass units then one can unambiguously distinguish between the combinations listed in Table I. The advantage of high resolution mass spectrometry is thus very obvious, but it should not be overlooked that conventional mass spectra are equally useful or even superior, if the elemental composition is either irrelevant, such as in the comparison of two spectra for identity or simple structural differences, or if the composition is obvious from the nominal mass, for example in the case of hydrocarbons.

² For reviews see (a) K. BIEMANN, *Mass Spectrometry, Applications to Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York 1962; (b) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco 1964; (c) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. 1: *Alkaloids*, Holden-Day, San Francisco 1964; (d) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. 2: *Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes*, Holden-Day, San Francisco 1964.

³ J. H. BEYNON, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. I, Ed. J. D. WALDRON, Pergamon Press, Oxford 1959, p. 328.

To obtain such accurate mass measurements one uses so-called double focusing mass spectrometers. Of the two commercially available systems, the NIER-JOHNSON and MATTAUCH-HERZOG geometries, respectively, we use the latter (CEC 21-110) which employs electrostatic energy focusing followed by a magnetic field which re-focuses all ions in one plane. Placing a photographic emulsion in this focal plane permits one to record all ions simultaneously and continuously, without scanning any one parameter. The spectrum is then a set of lines, much like an emission spectrum, and the distance between lines is directly proportional to the difference between the square roots of the corresponding masses. The mass measurement is thus reduced to the problem of accurate distance measurements. Most importantly, it permits determining the accurate mass of all ions in the spectrum rather conveniently and this is the aspect in which our approach differs from the earlier one introduced by BEYNON.

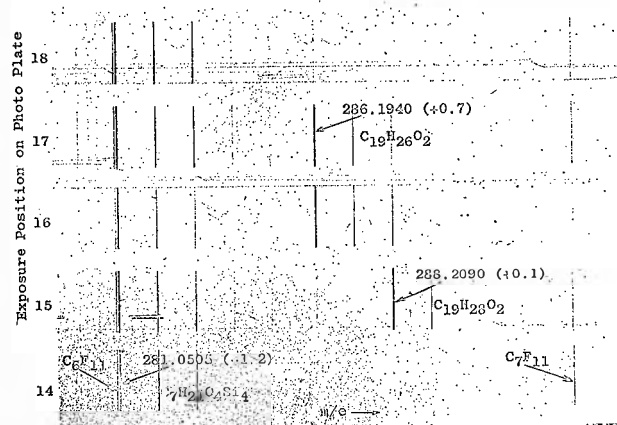


Fig. 2. Portion of photographic plate from a high resolution mass spectrometer (from ref. ⁴)

A small sector of such a plate is shown in Fig. 2. Each horizontal group is part of one spectrum and covers the region from mass 281 through 293. The line on the very left is due to C_6F_{11} and the one on the right to C_7F_{11} from a fluorocarbon which is always added to provide standards of known mass. After measuring the position of all lines one can calculate the mass of any ion between these standard lines simply from the relationship of distance to square root of mass. Some of these results are indicated in the figure, the value in parentheses giving the difference in millimass units between the mass found and that corresponding to the elemental composition assigned. The compounds in question are androstenedione and androstenedione; the spectra were taken during the time these compounds were eluted from a gas chromatograph which was directly coupled to the mass spectrometer.⁴ Exposure 15 was the front and exposure 17 was the tail of an incompletely resolved

⁴ J. T. WATSON and K. BIEMANN, *Anal. Chem.* 37 (1965) 844.

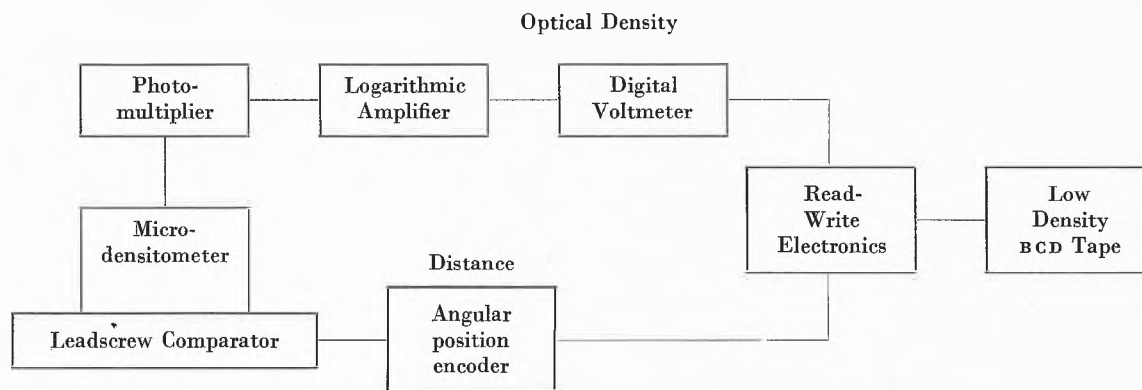


Fig. 3. Block diagram of automatic comparator-densitometer

peak containing these substances, illustrating the value of such measurements on gas chromatographic peaks. The doublet at mass 281 is due to contributions of the liquid phase of the gas chromatographic column, because its mass corresponds to $C_7H_{21}O_4Si_4$. It is present in all spectra and increases from exposure 14 to 18 because the temperature and thus the "bleeding" was increased.

The problem of measurement is simple if one were only interested in the molecular ion. The entire spectrum which is on the plate and of which Fig. 2 shows only a very small part, consists, however of many hundred lines. Their masses represent valuable information which should not be neglected but this requires the measurement of all these line centers as well as their density. Manual measurement is practically impossible if one considers that each single measurement represents a six or seven digit number. Over the past few years we have evolved a fully automatic system which records the density profile in digital form on magnetic tape and leaves it to the computer to find the center of the line.⁵ A similar system is now also available commercially.⁶ Most recently we have even eliminated the intermediacy of the magnetic tape by reading the density data directly into the computer.

The density profile of a single line is nearly gaussian. In order to avoid processing density data between lines, the densitometer senses density continuously but activates the read-write electronics only when a certain threshold is reached. From there on density is recorded every 1/2 micron, dictated by a digital encoder on the precision screw of the comparator. When the threshold is reached again, the distance is read off the encoder onto the tape thus defining the absolute position of each one of the equidistant data points.

The computer finds the maximum either by interpolation of the three highest points or by using the half width at various density values. A combination of these data also reveals whether or not one is dealing with an unresolved multiplet lacking distinct maxima, in which case a more complex curve-fitting routine is required.⁶ A block diagram of this system is shown in Fig. 3.

It is important to realize that defining the line positions is only the first step in the immediate goal, the determination of the elemental compositions of the corresponding ions. First, distances have to be converted to masses using a set of lines of known mass distributed over the entire mass region recorded. These are due to a standard compound whose spectrum is recorded simultaneously with that of the sample. A fluorocarbon is used to prevent coincidence with the lines of the latter. The spectrum of this compound (intensities and exact masses of all ions) is a part of the computer program and one needs only to indicate the position of the first two such standard lines. This permits the computer to identify the entire set of standard lines by extrapolation from one to the next and to calculate the values of all masses falling between each pair of standard lines. It is then a matter of merely eliminating those masses which correspond to that part of the fluorocarbon spectrum which had not been used as standard lines. This is easily done in the computer which had been fed the complete mass spectrum of the standard.

It remains to mention that during the process of evaluating the density profile all data points had been converted to intensities, using a predetermined blackening curve of the emulsion, and then integrated. To avoid the necessity of exactly reproducing conditions of emulsion treatment an intensity standard, e.g. xenon, is also added. When its lines are encountered by the computer in the region between mass 122 and 136 it uses the known abundance ratio of the various xenon isotopes to correct all intensities once more, i. e. it functions as an internal standard for each individual spectrum. These are some of the additional advantages of the use of a computer, as it permits employing procedures too time consuming to be done manually.

⁵ (a) D. DESIDERIO and K. BIEMANN, *12th Annual Conference on Mass Spectrometry*, Montreal, June 1964; (b) D. DESIDERIO, Ph.D. thesis, MIT, December 1965; (c) K. BIEMANN, P. V. FENNESSEY and J. M. HAYES, *Proceedings of the Filmed Data and Computers Seminar*, Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Boston, June 1966, p. II-1.

⁶ R. VENKATARACHAVAN, F. W. MCLAFFERTY and J. W. AMY, *Anal. Chem.* 39 (1967) 178.

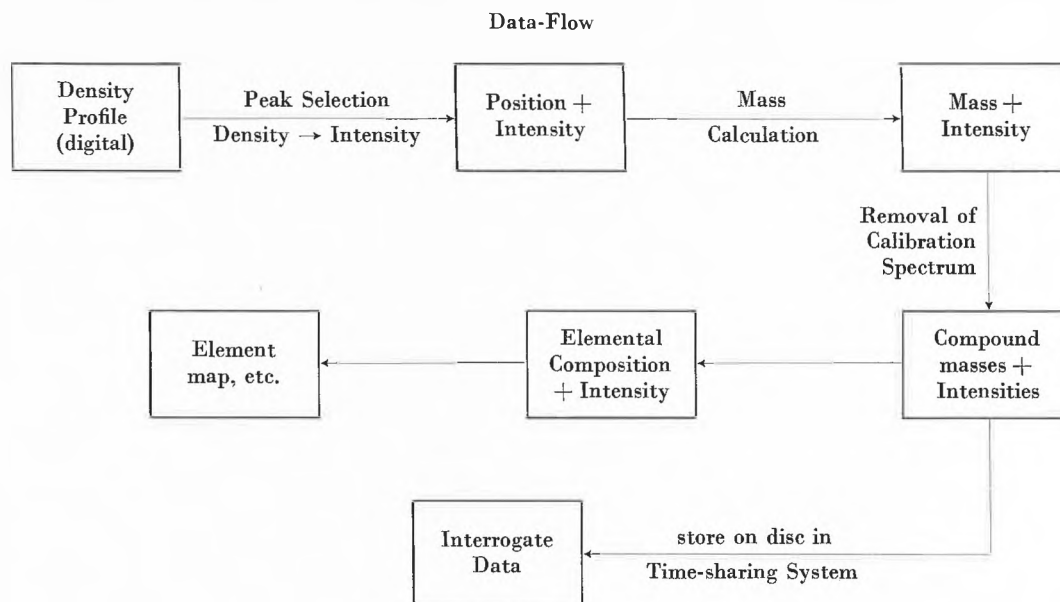


Fig. 4. Data Flow within the computer

Table II. Section of a high resolution mass spectrum

Intensity *	Mass spectrum	
0	100.0892	* Intensities are all relative to most abundant ion = 999 units. Thus an intensity of 0 means that an ion has an abundance of less than 0.1% of the most abundant.
0	101.0610	
0	107.0861	
0	108.0940	
46	109.1017	
111	110.1092	
0	111.0816	
10	111.1134	
0	112.1252	
29	113.0969	
1	114.1014	
0	123.1177	
43	127.1131	
29	138.1419	
5	139.1443	
0	141.1281	
0	142.1351	
0	143.1069	
0	155.1431	
0	169.1584	
177	170.1668	
273	171.1751	
26	172.1782	

At this stage one now has essentially a mass spectrum, namely mass and abundance of each ion, listed as shown in Table II. Intensity is relative to the most abundant compound ion, equalling 999 units. The spectrum obviously consists not only of the few shown in Table II but of many hundred ions. It becomes immediately apparent that the display of a high resolution mass spectrum in tabular form, listing intensity vs. mass represents the information in a form almost impossible to grasp. One suddenly realizes that the mass of the ion is of no interest at all and that the corresponding elemental composition is the data actually sought. This is the point where the philosophy of conventional and high resolution mass spectrometry start to deviate.

The entire data-flow is shown in Fig. 4. After peak center selection and conversion of density to integrated intensity to give position-intensity pairs; mass calculation to give mass-intensity pairs, subtraction of the calibration spectrum leaving the contribution of the compound itself; the elemental composition must be assigned to each mass and the results presented in a suitable form or, alternately, the mass data stored for further treatment as shall be discussed later.

To assure maximum flexibility, the elemental compositions are computed for each ion separately as schematically illustrated in Fig. 4.^{5c} By division of the mass by that of CH_2 and of the remainder by that of hydrogen one can recognize ions $\text{C}_n\text{H}_{2n+x}$ where $x = 2, 1$ or 0 (i. e. alkane, alkyl or olefin ions). If that remainder did not equal 0, 1 or 2 hydrogens within the experimental confidence limits* (e. g. 2 millimass units below mass 500, increasingly larger above that), the number of carbons is increased by one, multiplied by 12, the result subtracted from the total mass and the rest divided by the mass of hydrogen. If the remainder is now within the limits one has found the number of carbons and hydrogens composing the ion. If not, the cycle continues until the hydrocarbon combinations are exhausted. Then the mass of the first heteroatom is subtracted and the process is repeated to exhaustion, the next heteroatom subtracted, etc. Carbon-13 can be treated as a heteroatom.

This particular approach leads to a list of the elemental compositions of all the ions by increasing mass. For certain aspects of interpretation which will be discussed later, it is more useful to display selectively the elemental composition of a certain type of ions, i. e. homologous

* Not to be confused with average error which is of course smaller.

series. An entirely different method of calculation has been developed for this purpose and consists of consecutively adding the exact mass of CH_2 to that of $\text{C}_0\text{H}_x\text{N}_a\text{O}_b\text{S}_c \dots$ and searching the list of accurate masses of the ions in that spectrum for the masses representing that series.⁷ Continuous incrementing of the values x , a , b , $c \dots$ eventually covers all ions. The choice between the above two forms of computation depends on the final form of data presentation (i. e. element map of specific ion types).

This procedure would appear to be lengthy but is surprisingly fast. It requires about 1/2 minute of computer time for about 500 ions using an IBM 7094 computer.

Table III. Some pairs of combinations of elements differing by less than 5.0 millimass units (m. m. u.) and occurring frequently in the spectra of organic molecules

Compositions	Difference (m. m. u.)
$\text{C}_5\text{—N}_2\text{O}_2$	4.02
$\text{C}_3\text{N—H}_2\text{O}_3$	2.68
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O—N}_3$	1.34
$\text{C}_3\text{—}^{32}\text{SH}_4$	3.3
HFO—C_3	1.1
$^{13}\text{CHNO—C}_5$	4.0
$\text{CH—}^{13}\text{C}$	4.47
$^{13}\text{CF}_2\text{—CH}_4\text{ }^{35}\text{Cl}$	0.009

One of the major difficulties in assignment of a unique elemental composition is due to the coincidence of the masses of certain combinations of elements. Table III lists some of the more commonly encountered pairs of small mass differences. Obviously, assignment of combinations differing by $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ vs. N_3 requires reliable accuracy of about ± 0.5 millimass units and this is still difficult to achieve routinely. Thus the computer will always provide two answers in such cases. Here as in many other cases, the decision is often possible considering other features of the spectrum, because all these pairs differ greatly in heteroatom composition. The notable exception is ^{12}CH vs. ^{13}C , which is difficult to resolve above mass 150. Fortunately it does not complicate the interpretation because the presence or absence of a ^{13}C -isotope peak can be deduced from the ^{12}C -species one mass unit lower.

One can now ask the computer to print the results. A very small part of a typical spectrum is shown in Table IV. Comparing it with Table II the progress is clearly evident as it contains in addition to intensities and accurate masses also the elemental compositions, their theoretical mass and the difference between that and the found mass (in millimass units). But a new problem becomes also evident, namely extracting useful information out of all the elemental compositions. In the

Table IV. Section of high resolution mass spectrum displaying the elemental compositions of the ions

Intensity	Determined	Calculated	Difference	C-12	C-13	H	N	O
0	100.0892	100.0888	0.38	6	0	12	0	1
0	101.0610	101.0602	0.74	5	0	9	0	2
0	107.0861	107.0860	0.02	8	0	11	0	0
0	108.0940	108.0939	0.09	8	0	12	0	0
46	109.1017	109.1017	—0.02	8	0	13	0	0
111	110.1092	110.1095	—0.35	8	0	14	0	0
0	111.0816	111.0809	0.60	7	0	11	0	1
10	111.1134	111.1129	0.49	7	1	14	0	0
0	112.1252	112.1252	—0.00	8	0	16	0	0
29	113.0969	113.0966	0.26	7	0	13	0	1
1	114.1014	114.0999	1.40	6	1	13	0	1
0	123.1177	123.1173	0.32	9	0	15	0	0
43	127.1131	127.1122	0.81	8	0	15	0	1
29	138.1419	138.1408	1.04	10	0	18	0	0
5	139.1443	139.1442	0.09	9	1	18	0	0
0	141.1281	141.1279	0.16	9	0	17	0	1
0	142.1351	142.1357	—0.66	9	0	18	0	1
0	143.1069	143.1072	—0.30	8	0	15	0	2
0	155.1431	155.1435	—0.49	10	0	19	0	1
0	169.1584	169.1592	—0.83	11	0	21	0	1
177	170.1668	170.1670	—0.26	11	0	22	0	1
273	171.1751	171.1748	0.21	11	0	23	0	1
26	172.1782	172.1782	—0.04	10	1	23	0	1

present form they are ordered according to increasing mass which places totally unrelated entries next to each other. If one sees that there is $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_1$ present, one wishes to know whether there is $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_1$ also, and if so whether it is more or less abundant and so forth, with increasing hydrogen content. Similarly, the abundant $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_1$ ion leads to the question whether this homologous series is continuous and at what carbon number it begins and where it ends.

The obvious answer lies in correspondingly rearranging of the data, to group them according to heteroatom content. This compressed presentation has been termed "element map"⁸ and an example is shown in Fig. 5. It represents the complete high resolution mass spectrum of adenosine⁹ ordered according to heteroatom content, as indicated on the top line. The first group represents only those ions containing C and H, the next C, H and N and so on to the last, C, H, O_4N_5 . Carbon and hydrogen content increases downward. Much can be deduced about the distribution of the heteroatoms in this molecule from this presentation. All oxygen containing ions retaining all five nitrogen atoms contain up to ten C-atoms indicating that three oxygens can be lost from the periphery without losing carbon or nitrogen. The oxygen containing ions lacking nitrogen have only up to five carbons, indicating that all oxygen is part of a C_5 moiety. All five nitrogens are found with as few as five carbon atoms, which must be the other five, recalling that the total number of carbons is ten. The lower right corner of Fig. 5 reveals that the molecular composition

⁷ K. BIEMANN, W. J. McMURRAY and P. V. FENNESSEY, *Tetrahedron Letters* 1966, 3997.

⁸ K. BIEMANN, P. BOMMER and D. M. DESIDERIO, *Tetrahedron Letters* 1964, 1725.

⁹ S. TSUNAKAWA, to be published.

CH	CHN	CHN2	CHN3	CHN4	CHN5	CHD	CHD2	CHD3	CHD4	CHN50	CHN502	CHN503	CHN504
28	2/ 2 0*												
27	2/ 2-1*	1/ 1 0*											
28	2/ 4-1*	1/ 2-1*				1/ 0 0*							
29	2/ 5-2*	1/ 3-2*				1/ 1-2**							
10		1/ 4-1*				1/ 2-2*							
31						1/ 3-1***							
32						1/ 4-1*							
33						1/ 5-1*							
37	3/ 1 0*												
38	3/ 2 0*	2/ 0 0*											
39	3/ 3 0**	2/ 1 0**											
40	3/ 4-1*	2/ 2 0***	1/ 0 0*			2/ 0 0*							
41	3/ 5-1***	2/ 3-2*	1/ 1 0*			2/ 1 0*							
42	3/ 6-1*	2/ 4-1**	1/ 2-1*			2/ 2 0****							
43	3/ 7-1*	2/ 5-1*	1/ 3 0*****			2/ 3 0*****							
44		2/ 6 0*	1/ 4-1*			2/ 4-1**							
45			1/ 5-1**			2/ 5 0*****							
46							1/ 2 0*						
47							1/ 3 0*						
49							1/ 5 0*						
50	4/ 2 0*	3/ 0 0*											
51	4/ 3 0*	3/ 1 0**											
52	4/ 4-1*	3/ 2 0***											
53		3/ 3-1***	2/ 1 0****										
54		3/ 4 0**	2/ 2 0*****	1/ 0 0**		3/ 2 0***							
55		3/ 5-1**	2/ 3-1***	1/ 1 0*****		3/ 3 0*****							
56		3/ 6-1*	2/ 4-1**	1/ 2 0*****		3/ 4-1****	2/ 0 0*						
57			2/ 5 0***	1/ 3 0*****		3/ 5 0*****	2/ 2 0**						
58		3/ 8 0*		1/ 4-2**		3/ 7 0**	2/ 3 0***						
59				1/ 5 0**			2/ 4 0***						
60							2/ 5 0*****						
61													
62													
63	5/ 3 0*	4/ 1 0*											
64	5/ 4 0*	4/ 2 0*											
65			3/ 1 1****										
66		4/ 4 0*	3/ 2 1*****	2/ 0 2*		4/ 2 1*							
67			3/ 3 0*****	2/ 1 2**		4/ 3 1**							
68		4/ 6 0*	3/ 4 0***	2/ 2 1*****		4/ 4 0****							
69			3/ 5 0**	2/ 3 2*****		4/ 5 0*****							
70		4/ 8 0*	3/ 7 0*	2/ 4-2*			3/ 2 0**						
71				2/ 5 0*		4/ 7-1*	3/ 4 0***						
72						4/ 9 0*	3/ 5 0*****						
73				2/ 7 0*			3/ 6-1****						
74							3/ 7-1**						
75													
76	5/ 7 0*												
77													
78	5/ 4 0*	4/ 2 0**	3/ 0 0*			5/ 2 0*							
79			3/ 1 0**			5/ 3-1**							
80	5/ 5-1*	4/ 4-1*	3/ 2 0*****			5/ 4-1****							
81			3/ 3 0*****			5/ 5-1*****							
82			3/ 4 0*****			5/ 6-1*****							
83			3/ 5-1**			5/ 7-2**							
84			3/ 6-1*			5/ 8-2*	4/ 4 0***						
85							4/ 5-1*****						
86							4/ 6-1****						
87							4/ 7-1***						
88													
89													
90								3/ 5-1***					
91			5/ 3-2*	4/ 1 0**									
92				4/ 2-1*****									
93		5/ 5-2**		4/ 3-1*****									
94				4/ 4 0*****									
95				4/ 5-1****									
96				4/ 6-1**									
97				4/ 7 0*			5/ 5 0*****						
98				4/ 8 1*			5/ 6-2***						
99							5/ 7 0**						
100							5/ 8 0*	4/ 4 0*					
101							5/ 9 1*	4/ 5 0**					
102								4/ 6 0*					
103			5/ 1 0*					4/ 7-1**					
104			5/ 2 0**					4/ 8-2*					
105													
106			5/ 4-1****										
107				4/ 3 0*****									
108				4/ 4-1*****									
109				4/ 5-2*****									
110													
111								5/ 3-1*					
112								5/ 4-1***					
113								5/ 5-2**					
114								5/ 6 0**					
115								5/ 7 0**					
116													
117			6/ 3-1*					5/ 9 0**					
118				5/ 2 0***				5/10 0*					
119				5/ 3 0*****									
120				5/ 4-2*****									
121				5/ 5-1****									
122				5/ 6-2***									
123				5/ 7-2*									
124													
125													
126													
127													
128									5/ 4 0*				
129									5/ 5-2*				
130									5/ 6 0*				
131			6/ 2-1*						5/ 7 1**				
132			6/ 3 0**						5/ 8 0**				
133			6/ 4-1**						5/ 9 1****				
134			6/ 5 0*****										
135				5/ 4 0*****									
136				5/ 5 1*****									
137				5/ 6 1*****									
138													
143			7/ 3 0*										
144			7/ 4-1*										
145			7/ 5-1*										
146						6/ 5-1**							
147						6/ 6 0*****							
148						6/ 7-2***							
149													
150													
151													
152													
153						7/ 5-1*							
154						7/ 6-2**							
155						7/ 7-1**							
156						7/ 8-2***							
157													
158													
159													
160													
161													
162													
163													
164													
165													
166													
172						8/ 6 0*							
173						8/ 7 0*							
174						8/ 8 0**							
175						8/ 9-2*							
176						8/10 0*							
177													
178													
180													
186						9/ 8 0*							
189													
190													
191													
192													
193													
194													
201													
202													
206													
214													
217													
218													
219													
220													
231													
237													
239													
249													
250													
267													

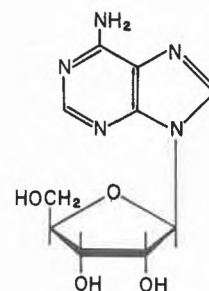


Fig. 5. Element map of Adenosine

is $C_{10}H_{13}O_4N_5$. The next number is the difference, in millimass units, of found and theoretical mass and the asterisks are a semi-logarithmic indication of the intensity, eight asterisks being the maximum. The absence of any O_4N_5 ions with less than 10 C-atoms indicates that there is no methyl or alkyl group present, because its loss would result in such an ion. One oxygen can be lost as OH, H_2O or CH_3O , i. e. one of the hydroxyl groups or C-5 of the ribose. Further loss of H_2O leads to ions with progressively fewer oxygen atoms.

A close look at the nitrogen free ions in Fig. 5 reveals the pentose, 4 oxygens require 5 carbons, while 3 oxygens can do with four or even three, etc. Finally, of the nitrogen containing, oxygen free ions those with five nitrogens contain up to 8 C-atoms (three of the sugar after elimination of all oxygens) but a minimum of 5 C-atoms is necessary to retain all five nitrogens. $C_5H_5N_5$ is in fact, one of the most abundant ions which is indicative of the presence of an adenine derivative. It is clear that the data presented in this form are structurally extremely informative and another example will be discussed later in a slightly different context.

It should be pointed out that although the above described data acquisition system was developed in the authors' laboratory using a spectrometer of the MATTAUCH-HERZOG geometry, it was recently shown¹⁰ that the same approach can also be used with spectrometers of the NIER-JOHNSON type. While the latter geometry has only a focal point rather than a focal plane, the above described function of the photographic plate must be performed by high-speed recording of the output of the mass spectrometer's electron multiplier on an analog magnetic tape which is then digitized and processed by the computer. From that point on, the data flow is basically the same as shown in Fig. 4, except that it starts with an intensity vs. time profile.

The above discussion emphasized that the elemental composition of the prominent and frequently occurring ions becomes an integral part of the interpretation as it tells much about the distribution of the heteroatoms within the molecule and its degree of saturation in the various parts. For example $C_5H_9O_4$ is a rather saturated system but $C_5H_5N_5$ is a highly unsaturated ion. This factor can only be realized when considering all ions and their distribution, but not by measuring very few selected ones as was the earlier concept of high resolution mass spectrometry. It has to be kept in mind, however, that the element map shows only the elemental composition of the ions produced and if rearrangements of groups take place some of these compositions may at a first glance not be compatible with the structure of the original molecule. Here again, consideration of all the ions, rather than a selected few, prevents one from being misled by a single one, which might be such a rear-

rangement ion. Rearrangement of hydrogen, a rather frequent process, does of course not change the heteroatom content and is thus rather inconsequential.

At this point one has reached a stage at which one can visually inspect the vast amount of information contained in a high resolution mass spectrum and can interpret it sensibly.

Once one has done this for some time one begins to realize that many of the steps taken in the interpretation of the data are of a numerical nature, such as subtraction of one elemental composition from another, weighing the relative abundance of one heteroatom type to another, checking the largest as well as smallest number of carbon atoms associated with a certain set of heteroatoms, etc. Those are, of course, processes which a computer can easily do in a few milliseconds and with a thoroughness and reliability far exceeding human patience. It is thus only natural to try to have the computer, which had to be used to generate the original data in the first place also take over this task.

At first we had attempted to do this in the usual "batch processing mode" but it soon became apparent that it is exceedingly difficult to write all these arguments and possibilities into a single program and expect the computer to provide a single answer. For a given set of data there are too many possibilities which have to be considered and evaluated; in short, we know far too much about chemistry and mass spectrometry to be able to incorporate all this into a single program capable of interpreting the spectra of a wide variety of compounds. This is only possible if limited to a specific group of compounds whose mass spectrometric behavior is strictly predictable and we¹¹, and recently also others¹², have accomplished this successfully for the determination of the amino acid sequence in small peptides which the computer can deduce directly given only the mass spectrum, i. e. all accurate masses and intensities.

For more general problems we have found it necessary to combine the computer's capacity of quickly and exhaustively performing many numerical comparisons and evaluations, with the human mind's enormous capacity of recognition and decision-making based on knowledge and experience.¹³ For this purpose the person has to be in *direct contact* with the computer to ask it questions, select the most plausible answer if more than one is given and decide what to do next. This can be economically done using a so-called "time-shared computer" which permits many investigators, apparently simultaneously, to use a very large and highly sophisticated computer system, since it takes only a fraction of a second to perform the computations necessary to ans-

¹⁰ W. J. McMURRAY, B. N. GREENE, and S. R. LIPSKY, *Anal. Chem.* **38** (1966) 1194.

¹¹ K. BIEMANN, C. CONE, B. WEBSTER and G. P. ARSENAULT, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 5598.

¹² M. SENN, R. VENKATARAGHAVAN and F. W. McLAFFERTY, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 5593.

¹³ K. BIEMANN and P. V. FENNESSEY, *14th Annual Conference on Mass Spectrometry*, Dallas (Texas), May 1966.

wer a question and serve many others while the first user reads the answer and decides how to proceed. Questions are asked and answers received via an electric typewriter, linked to the computer via an ordinary telephone line. Such a typewriter can, therefore, be located in the laboratory quite far from the computer or even a few thousand kilometers away.

For the work described below we use the facilities of Project MAC at MIT which has been instrumental in the development of time-shared computers.¹⁴ Simply, it consists of a central processing unit, the actual computer (an IBM 7094) with one memory containing the "supervisor program" which controls the entire process and lets one user after the other enter the "working" memory. All programs and data of the more than one hundred individuals working with the system are stored on discs. Data and programs can be written on these discs via cards or tapes, large volumes of results can be printed or displayed but the direct access is provided via typewriters (IBM 1050) of which more than two hundred are located throughout the institute and some of them scattered over the entire USA. One example shall illustrate the question and answer dialog between the chemist and the computer which has stored the data (masses and intensities) of all the spectra waiting to be interpreted. In the following figures commands or questions typed by the chemist appear in small letters while the answers or requests of the computer appear in capital letters. Numbers can, unfortunately, not be so differentiated.

```
start program Inter

WHICH SPECTRUM DO YOU WANT TO INTERPRET
505-55-2
505-55-2 FOUND
237 LINES BEGINNING AT 25 AND ENDING AT 336 TOTAL IONIZATION = 25593
T= .205E 01 SEC.
```

Fig. 6

First one specifies to the computer what program is to be used, in this case "interpretation" (Fig. 6). The first question is answered with the code number of the spectrum to be interpreted, which causes the computer to look through its files, find it on the disc and to transfer the data into the working memory. It also tells the mass range of the spectrum and total intensity. All this takes two seconds (the second number is the exponent of ten). It should be noted that this spectrum is that of a compound of unknown structure, obtained upon hydrolysis of a nucleic acid.¹⁵

The next question is shown in Fig. 7: What is the elemental composition of the compounds? This can be deduced on the basis of the argument that if nitrogen or oxygen were present, ions below mass 100 would surely

```
test c10h20n2o2
HET. S-INT PERCENT
N 4660 27.161
O 6559 38.229
T= .180E 01 SEC.
```

Fig. 7

contain N or O. Upon the request "test $C_{10}H_{20}N_2O_2$ " the computer calculates the elemental compositions of all ions below mass 100 and adds the relative intensity of all those containing one or two nitrogens and/or one or two oxygen atoms and computes the percentages in terms of the total below mass 100. Obviously if as much as 27% contain nitrogen and 38% oxygen, the compound must contain N and O. It took 1.8 second to arrive at this answer which is instantly typed out.

```
locate hal (chlorine,bromine) and sulfur
MASSES DIFFERING BY 1.99800
INT MASS INT MASS RATIO
0 52.0318 1 54.0337 0. / 1
4 70.0416 0 72.0443 0. / 1
0 90.0471 109 92.0496 0. / 1
7 94.0416 0 96.0368 0. / 1
1 100.0687 0 102.0689 0. / 1
0 102.0476 7 104.0494 0. / 1
0 103.0549 4 105.0560 0. / 1
0 103.0757 1 105.0713 0. / 1
0 103.0757 2 105.0712 0. / 1
4 105.0560 0 107.0504 0. / 1
1 105.0713 3 107.0721 .3/ 1
2 105.0712 3 107.0721 .7/ 1
0 115.0537 5 117.0535 0. / 1
0 116.0604 4 118.0633 0. / 1

NO CHLORINE, BROMINE, OR SULFUR PRESENT.
T= .78 SEC.
```

Fig. 8

Next we wish to know whether there is chlorine, bromine or sulfur present. Fig. 8 shows both question, method and answer. Since the heavy and light isotopes of Cl, Br and S as well as silicone differ by slightly less than two mass units, the computer searches for such pairs differing by 1.998 mass units ± 0.002 and computes their intensity ratios. If they are between 1:1 and 20:1, the elemental composition of the lighter component of the pair is calculated involving these elements. In this manner the presence or absence of these particular hetero-elements is detected. In this particular example no such pairs are present and the compound thus consists only of C, H, N and O.

Next question is how many of each are in the molecule? Asking the computer to print the ten highest masses it produces the answer shown in Fig. 9. Considering the intensities it appears that of these mass 335 is the most probable candidate for the molecular ion and that mass 336 represents the C-13 isotope peak.

```
print top 10
INT MASS
83 230.10370
180 232.11960
49 233.12330
130 246.13370
28 247.13910
32 292.10460
44 305.14750
35 320.13810
273 335.16010
59 336.16290
T= .200E 00 SEC.
```

Fig. 9

¹⁴ F. J. CORBATO and R. M. FANO, *Scientific American* 215 (September 1966) No. 3, p. 129.

¹⁵ K. BIEMANN, S. TSUNAKAWA, J. SONNENBICHLER, H. FELDMANN, D. DUTTING and H. G. ZACHAU, *Angew. Chem. (Int. Ed. in English)* 5 (1966) 590.

```
call c99h99n8o12 ,335-336
CMAX S-INT X DB-R HETERODATOMS/CONCLUSIONS
18 273 -17 12F N= 6 O= 1
15 273 -9 8M N= 5 O= 4
17 273 -11 7F N= 2 O= 5
ION INTENSITY = 273 TOTAL INTENSITY = 25593
T= .458E 01 SEC.
```

Fig. 10

This can easily be tested by asking the computer for the elemental composition of mass 335 (see Fig. 10). For a single mass one can permit up to 8 nitrogens and 12 oxygens, using the command "call". The computer presents the possible compositions in a highly informative manner, namely carbons, nitrogens and oxygens, but instead of the number of hydrogens it lists the number of rings and/or double bonds; it also notes whether it has a free valence and thus must be a fragment, or not, and thus can represent a molecule. Obviously the best candidate is $C_{15}N_5O_4$ with 8 rings or double bonds.

Another source of useful information are the intense peaks in the spectrum, which may be of particular structural significance. The information stored in the program contains a list of masses of ions which are known to be characteristic of certain structural features. The command "search intense ions" causes the computer to compare this list with the intense ions in the spectrum. The result (Fig. 11) may be puzzling at first, because it

```
search intense ions
THE FOLLOWING SUGGESTIONS ARE BASED ON THE CHARACTERISTIC INTENSE IONS

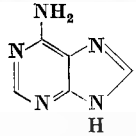
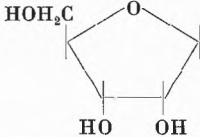
INT MASS
230 31.01870 -CRR-O-R (R)= H OR -C-CH-
364 43.01820 R-CHH-CO- (R)= H OR -C-CH-
221 43.05450 PROPYL
268 44.02550 -CRR-CHO (R)= H OR -C-CH-
273 45.03420 -CRR-OR (R) 1= ME, 3= H OR C-CH-
287 57.03350 ME-CRR-CO (R)= H OR C-CH-
164 59.01300 -CO-OME
221 60.02090 RCRR-CO-OR (R)= H OR -C-CH-
176 90.03960 PHENOXY + H
111 133.05080 PENTOSIDE
999 135.05530 ADENINE DERIVATIVE

T= .600E 00 SEC.
```

Fig. 11

contains both trivial and, as we shall see later, unlikely (e.g. phenoxy + H or COOMe) suggestions. The last two entries are very suggestive, however, as they are based on ions of rather unique elemental compositions. They should therefore be considered first. Most of the others are due to contaminants in the specimen (last purification step was electrophoresis). The selection of the most significant pieces of information contained in Fig. 11 is one of the best examples for the need of human decision making in computer-aided interpretation of mass spectra.

Adenine has five carbons, five nitrogens and six double bonds and rings. A pentose has five carbons, five oxygens and one ring. Thus we lack a total of five carbons and one ring or double bond. To decide whether these are connected with the purine part, it is necessary to search for ions representing five nitrogens and seven double bonds or rings.

Adenosine:		C_5N_5	6 DB-R
Pentose:		C_5O_4	1 DB-R
M =	$C_{15}N_5O_4$	8 DB-R	
Substituent	C_5	1 DB-R	
On Adenine	$C_{10}N_5$	7 DB-R	
On Pentose	$C_{10}O_4$	2 DB-R	

```
call c99h99n5x-8,-7
```

```
S-INT X DB-R INT/ Y INT/ Y INT/ Y INT/ Y HETEROATOMS
1293 -8 7F 97/ 6 552/ 7 354/ 9 290/10 0/ 0 N= 5
559 -7 7M 559/10 0/ 0 0/ 0 0/ 0 0/ 0 N= 5
```

```
T= .400E 00 SEC.
```

```
find c10h17o4
```

```
MASS =201.11268 NOT PRESENT
```

```
T= .000E 00 SEC.
```

Fig. 12

The question and answer is presented in Fig. 12, calling for a listing of the homologous ions of the type $C_yH_{2y+x}N_5$ where $x = -8$ for simple bond cleavage, or -7 for addition of one hydrogen. In the latter group one ion is found with 10 carbon atoms (symbol Y) indicating that all 5 carbons of the substituent are on the purine. The fragment ion series shows loss of one carbon (C_9) but not of two (C_8 is missing), pointing to a geminal dimethyl group. To be certain we check whether the five carbons are indeed not on the pentose part by asking for $C_{10}H_{17}O_4$, which the computer finds to be absent.

```
call c99h99n1x0,1
```

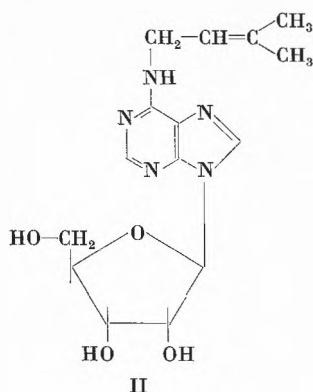
```
S-INT X DB-R INT/ Y INT/ Y INT/ Y INT/ Y HETEROATOMS
725 0 1F 247/ 1 97/ 2 64/ 3 73/ 4 244/ 5 N= 1
137 1 1M 64/ 1 73/ 2 0/ 0 0/ 0 0/ 0 N= 1
```

```
T= .400E 00 SEC.
```

Fig. 13

It now remains to see how the C_5H_9 -unit is attached to the adenine ring. If it is on the amino group we would expect it to give a fragment containing this group plus NH. Searching for corresponding ions (Fig. 13), namely the type $C_yH_{2y+x}N$, for $x = 0$ or 1 tells us that the fragment ions are in fact present with up to five carbons on nitrogen which permits, in consideration of biogenetic factors, to write a plausible structure (II). The position of the double bond was deduced from an NMR spectrum which in spite of the very low concentration permitted one to recognize the two methyls at a double bond.¹⁵

This last point illustrates one other welcome aspect of this flexible combination of man and computer, as it



permits continuing use of other data and information to be included without actually incorporating information concerning other spectral data, origin or chemical properties into the computer program. It is well known how important it is to take all this information continuously into account.

The foregoing discussion illustrates the present stage of high resolution mass spectrometry and where it

might go in the near future. It is abundantly clear that the exploitation of its great potential requires not only the acquisition of the rather expensive instrument itself but a large manpower pool to generate and digest the data which in turn requires a considerable amount of auxiliary equipment and the use of a modern and fast, although not necessarily very large computer. It also provides an occasion for the organic chemist to become accustomed to the use of computers which will play an increasingly important role also in other areas of chemistry over the next few years.

The authors would like to acknowledge the enthusiastic collaboration of many of their associates, particularly Drs. DESIDERIO, CONE and HAYES as well as thank Professor ZACHAU (Köln) for the nucleoside discussed above. The work was done in part with the computing facilities of the MIT Computation Center and of Project MAC and financially supported by grants from the National Science Foundation (GP-3734), National Institutes of Health (GM 09352) and the National Aeronautics and Space Administration (NGR 22-009-102) as well as an NIH-predocorial Fellowship to P.V.F.

Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer*

Von RUDOLF KAISER

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

Summary

Qualitative and quantitative fullrange analysis always means analysis of a mixture, this includes also a so-called pure substance. The fullrange analysis is especially complicated in the case of trace analysis. Only a team of analytical instruments and methods is able to solve these problems fast, correct and with a minimum of costs. Analysis of mixtures needs separation methods. Direct coupling of a separation method with structure finding methods is a most successful team.

Limitations and possibilities are discussed on the basis of direct coupling of gas chromatography with

- thin layer chromatography,
- a low cost mass spectrometer,
- specific detectors measuring the elements, some functional groups, some special substances,
- radioactivation analysis,
- an infrared spectrophotometer.

Direct coupling of thin layer capillaries with a high resolution mass spectrometer is at present the most successful method to solve problems of fullrange analysis in organic chemistry. The analyst would like to couple capillary gas chromatography (open tubular columns) with a high speed micro infrared spectrometer. This should include data presentation and data finishing by a computer.

Im Bereich der modernen organischen Analyse stehen heute vier Aufgaben im Vordergrund:

1. die quantitative Schnellanalyse,
2. die quantitative Bestimmung von Spurenkonzentrationen bekannter Stoffe,
3. die Vollanalyse komplexer Stoffgemische,
4. die Vollanalyse im Spurenbereich.

Die erste und zweite Aufgabe läßt sich mit Hilfe leistungsfähiger Apparate auf Basis bekannter Methoden zumeist befriedigend lösen, wobei die noch immer steigenden Anforderungen die weitere Entwicklung in diesem Bereich bestimmen.

Die dritte und vierte Aufgabe ist dagegen so schwierig, daß man auch heute noch auf der Suche nach besseren Methoden ist. Die apparative Entwicklung ist damit vollkommen offen.

Meistens ist die Vollanalyse komplexer Stoffgemische zugleich eine qualitative und quantitative Spurenanalyse.

* Vorgetragen am 21. Oktober 1966 am 1. Schweizerischen Treffen für Chemie anlässlich der ILMAC in Basel.

Wir wissen heute, daß Stoffe noch im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis $10^{-8}\%$ für bestimmte Eigenschaften eines Chemieproduktes entscheidend sind. Die einen müssen in diesem Konzentrationsbereich garantiert abwesend sein, die anderen müssen unbedingt anwesend sein. Für viele Zwecke sind ultrareine Stoffe ebenso unbrauchbar wie zu stark verunreinigte Stoffe. Zahlreiche chemische Vorgänge funktionieren in beiden Fällen nicht mehr.

Mit Hilfe der inzwischen existierenden modernen Verfahren der Spurenanalyse hat man den schon lange geäußerten Verdacht bestätigen können, daß es die in Spurenkonzentrationen anwesenden Stoffe sind, welche bei der chemischen Produktion die Art und Gleichmäßigkeit bestimmter Qualitätsmerkmale, die Widerstandsfähigkeit gegen bestimmte Umweltseinflüsse und die Schädlichkeit gegenüber bestimmten Lebensvorgängen entscheidend beeinflussen.

Hinzu kommt noch eine recht junge Erkenntnis. Zwar sind viele technische Produkte, auch solche von höchster Reinheit, mit oft mehr als zwanzig bis fünfzig verschiedenen Stoffen im p.p.m.-Bereich verunreinigt, deren chemische Struktur schließlich erkannt werden kann, aber nicht selten ist gerade eine solche Eigenschaft, die die Brauchbarkeit entscheidend bestimmt, von Stoffen abhängig, die nur im Schoße des Hauptprodukts beständig sind, deren Isolierung also nicht oder nur unter günstigen Bedingungen gelingt und deren direkte Synthese bisweilen hartnäckig mißlingt. Es sind dies die sogenannten instabilen Strukturen. Sie können oftmals nur indirekt analytisch erfaßt werden. Sie sind nicht im «Beilstein» beschrieben.

Die Erfahrung beim Umgang mit den modernen Analysenmethoden, speziell mit den heute verbreiteten instrumentellen Verfahren, hat gelehrt, daß eine solche Art Analytik nur dann erfolgreich und ökonomisch betrieben werden kann, wenn man ein ganzes Team von Methoden zugleich einsetzt. Es geht dabei nicht darum, die gleiche analytische Aufgabe zugleich mit Hilfe der Elementaranalyse, des Infrarotspektrometers, durch Dünnschicht-Chromatographie, durch präparative Anreicherungen und Abtrennungen mit Hilfe stofftrennender Verfahren, durch chemische Vor- und Nachbehandlung und beispielsweise anschließende spezifische Titration zu lösen. Ein solches Vorgehen ist sowieso oftmals notwendig. Es geht darum, einzelne Methoden in direkter Kopplung anzuwenden.

Besonders leistungsfähig ist dabei die direkte Kopplung stofftrennender und strukturerkennender Methoden.

Im folgenden wird das Problem der Vollanalyse und die Vielfalt der Stoffgemische diskutiert.

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Kohlenwasserstoffe, welche in Intervallen von je 10°C Siedepunktsdifferenz siedend und in Nachschlagewerken in Tabellenform zusammengestellt sind.

Wenn die in logarithmischem Maßstab aufgetragene offenbar lineare Funktion extrapoliert wird, kann man

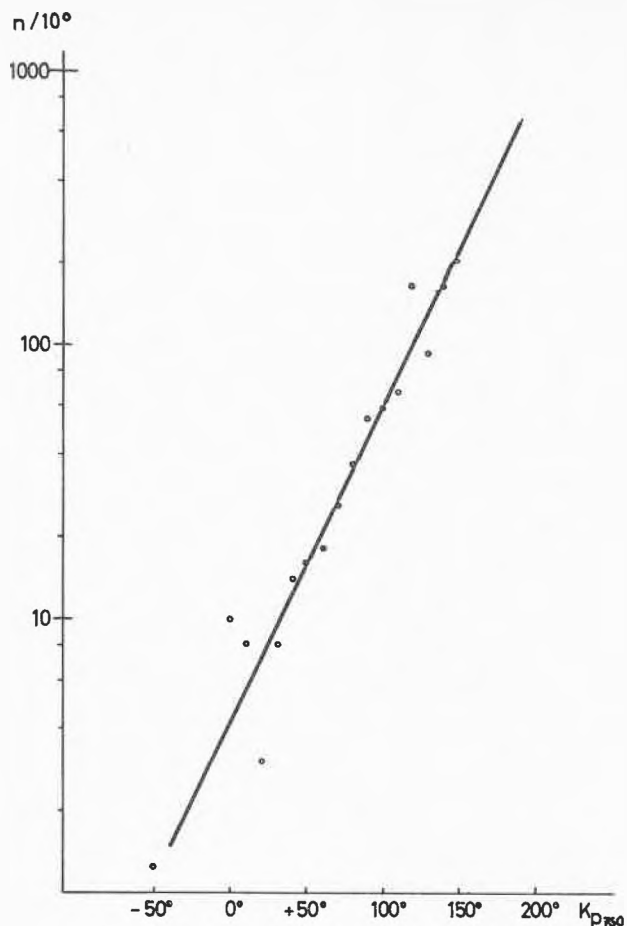


Abb. 1. Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe. Zusammenhang zwischen der in Tabellen zusammengefaßten Zahl von Kohlenwasserstoffen ($= n$) und dem Siedebereich von 10 zu 10°C ansteigend ($= K_{p750}$)

zwischen 450 und 460°C siedend allein über zwei Millionen Isomere erwarten. Von den Kohlenwasserstoffen leitet sich die Gesamtheit der organischen Verbindungen ab, indem rund hundert unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie die Hydroxylgruppe, die Carbonylgruppe oder die Aminogruppe, an das C-Gerüst oder in das C-Gerüst eingebaut sind. Am häufigsten sind Verbindungen mit drei unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die statistische Mathematik ist nicht in der Lage, eine Aussage über die Zahl der möglichen organischen Verbindungen zu machen. Die bis heute beschriebenen eine Million bekannten Strukturen sind davon ein sehr kleiner Anteil. Die vorhin erwähnten instabilen Strukturen sind nicht dabei.

Wird ein komplexes Stoffgemisch mit Hilfe des Massenspektrometers, des Raman-, UV-, NMR- oder Infrarotspektrometers, mit Hilfe von Titrationsmethoden usw. direkt analysiert, dann ist sofort klar, daß alle genannten Methoden überfordert sind, wenn Stoffgemische zur Untersuchung kommen. Das Stoffgemisch muß zuerst in Individuen oder wenigstens in Stoffgruppen gleicher chemischer Eigenschaften zerlegt werden. Erst dann ist die Anwendung von strukturbestimmenden Methoden

sinnvoll und erfolgreich. Bei der Gemischzerlegung darf keine Überlappung auftreten. Es darf nichts verschwinden oder entstehen, und es darf sich nichts umlagern, oder man muß solche Erscheinungen erkennen, damit man sie bei der Auswertung der analytischen Informationen berücksichtigen kann. Zur Gemischzerlegung flüchtiger bzw. zersetzbarer Stoffe ist wie kein anderes Verfahren die Gas-Chromatographie geeignet. Sie ist nicht selten in der Lage, auch die sogenannten instabilen Strukturen zu erfassen, weil dabei in höchster Verdünnung in Anwesenheit von inerten Gasen bei relativ niederen Temperaturen mit äußerst kurzem Zeitaufwand gearbeitet werden kann. Diesem Vorteil in der Gas-Chromatographie stehen Nachteile gegenüber. Soll nämlich die Gemischzerlegung quantitativ ausgewertet werden, dann muß man einen Detektor an die gas-chromatographische Trennsäule anschließen, der vollkommen blind gegenüber der chemischen Struktur eines Bestandteiles ist, der also nur dessen Masse bestimmt. Man erkennt, daß damit nur eine Quantisierung des Stoffgemisches gelingt, also nur die halbe analytische Aufgabe gelöst wird. Der Informationsgehalt von Retentionszeitangaben ist für den Fall von Vielstoffgemischen mit Stoffen unbekannter Art nur sehr bedingt verwertbar. Um die chemische Struktur jedes Einzelbestandteiles bestimmen zu können, muß zusätzlich ein strukturspezifisches Verfahren angewendet werden, das zweckmäßig direkt an den Ausgang der Trennsäule gekoppelt wird, wie Abb. 2 zeigt.

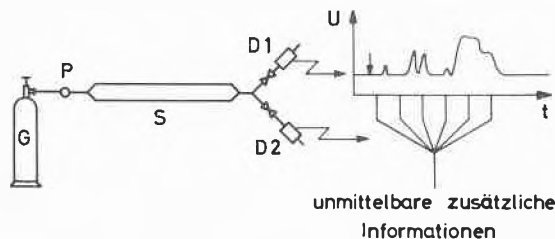


Abb. 2. Prinzip der direkten Kopplung eines Stofftrenn- und Analysenverfahrens mit strukturerkennenden Detektoren. G = Gas bzw. Dampf oder Flüssigkeit, P = Probeneingabestelle, S = Trennsystem, D1 = unspezifischer Detektor, der nur das jeweilige Gewicht der getrennten Komponenten anzeigt, D2 = strukturerkennender Detektor, z.B. UV-, MS-, IR-, NMR-Spektrometer usw.

Die Gewinnung von vollständigen Informationen über die Struktur eines Stoffes kostet Zeit. Ein hochmodernes Massenspektrometer benötigt dafür Millisekunden bis Sekunden, ein Infrarotspektrometer benötigt wenige Sekunden bis Minuten. Läuft der Gemischtrennprozeß kontinuierlich ab, dann kann es passieren, daß die Strukturerkennung zu langsam und die Zufuhr neuer Gemischbestandteile zu schnell erfolgt. Entweder müssen dann die abgetrennten Gemischbestandteile bis auf Abruf gespeichert werden, oder der Trennvorgang muß solange angehalten werden, bis die strukturbestimmenden Instrumente frei zur Aufnahme des nächsten Gemischbestandteiles sind. Stofflich speichern kann man,

indem die abgetrennten Gemischbestandteile in inerten Lösungsmitteln gelöst werden. Liefert der Trennprozeß genügend Produkt, dann kann auch einfach aus oder mit dem Trägergas des Gas-Chromatographen ausgefroren werden. Instabile Strukturen können allerdings mit keinem der bisher genannten Verfahren gespeichert werden. Sie werden dabei verändert, aber gerade dadurch erkannt, z.B. indem man die gas-chromatographischen Retentionswerte der Spaltprodukte ermittelt und eine Diskrepanz der Retentionswerte von Spaltprodukt und instabiler Struktur feststellt. Stofflich speichern kann man auch, indem die den Trennprozeß verlassenden Stoffe durch Adsorption aus dem Trägergasstrom herausgeholt werden. Das hat u.a. den Vorteil, daß man unvorstellbar geringe Stoffmengen anschließend manipulieren kann. Auf diese Weise können z.B. noch 10^{-10} g Produkt, welche auf einem Körnchen Kieselgel niedergeschlagen sind, angefaßt, transportiert, chemisch behandelt, physikalisch untersucht werden.

Sehr elegant ist es, diese Adsorption auf einer Dünnschichtplatte vorzunehmen. Das hat den Vorteil, daß anschließend an die stoffliche Speicherung der getrennten Bestandteile eines Gemisches ein weiterer chromatographischer Trennprozeß angeschlossen werden kann, der wiederum zu stofflich gespeicherten Individuen führen kann, die schließlich mit Hilfe physikalischer oder chemischer Methoden auf der Dünnschichtplatte erfaßt werden und erkannt werden können.

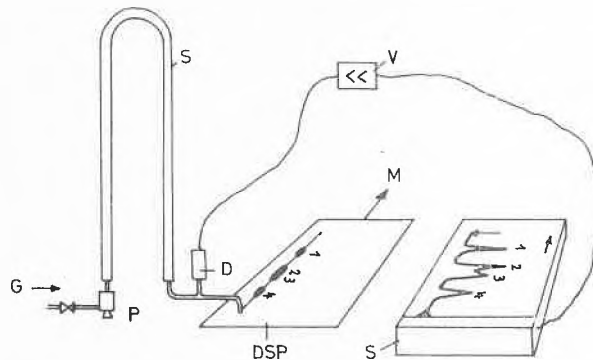


Abb. 3. Prinzip der direkten Kopplung Gas-Chromatographie/Dünnschicht-Chromatographie. G = Trägergas, S = Trennsäule, P = Probengeber, D = Flammenionisationsdetektor, DSP = Dünnschichtplatte, M = die Platte ziehender Motor, S = GC-Schreiber

Abb. 3 zeigt, wie in diesem Falle ein Gas-Chromatograph, eine gas-chromatographische Trennsäule mit einer Dünnschichtplatte gekoppelt werden kann, und die anschließenden Bilder zeigen, was man mit dieser Art sehr einfacher direkter Kopplung von stofftrennenden und zum Teil strukturerkennenden Verfahren erreichen kann.

Abb. 4 gibt zunächst apparative Einzelheiten an, wie der Ausgang der gas-chromatographischen Trennsäule mit der Dünnschichtplatte über einen 0,5 mm starken Luftspalt indirekt zum Kontakt gebracht werden muß.

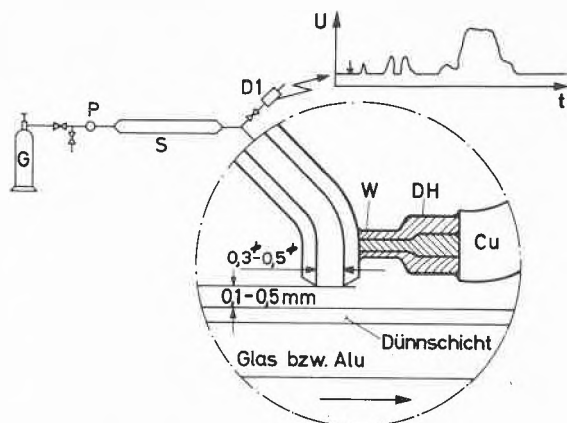


Abb. 4. Einzelheiten der Kopplungsstelle Gas-Chromatograph/Dünnschichtplatte. G, P und S siehe Abb. 3, D1 = Detektor, W = «Wurzelheizung» (verengter Abschnitt der Direktstromzuleitung aus dem gleichen Rohrmaterial, aus dem die Gas- und Komponentenzuleitung zur Dünnschichtplatte besteht), DH = Direktheizung, Cu = Kupferzuleitung

Die aus der gas-chromatographischen Säule mit dem Trägergas austretenden Substanzen strömen auf diese Weise direkt auf die adsorptionsaktive Dünnschicht und werden dort in einer Ausbeute von 50 bis bestenfalls 80% niedergeschlagen, wenn die herrschenden Temperaturen an das Adsorptionsverhalten der Platte und des Stoffes entsprechend angepaßt sind.

Abb. 5 erläutert nun die weiteren Schritte. Das in Form eines ungleichförmigen Striches niedergeschlagene

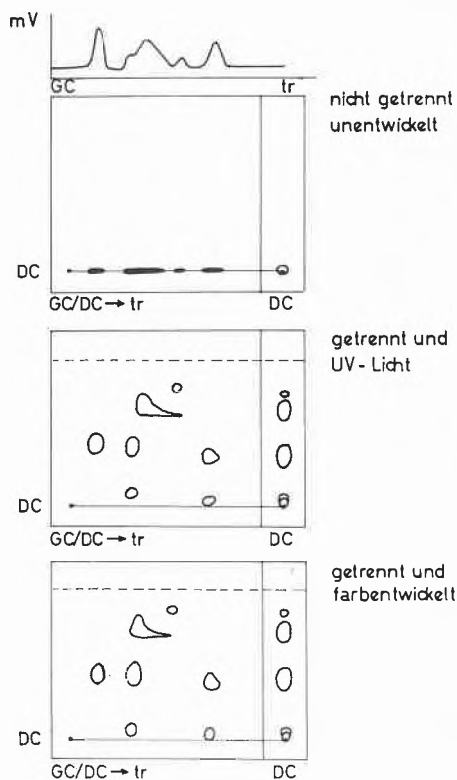
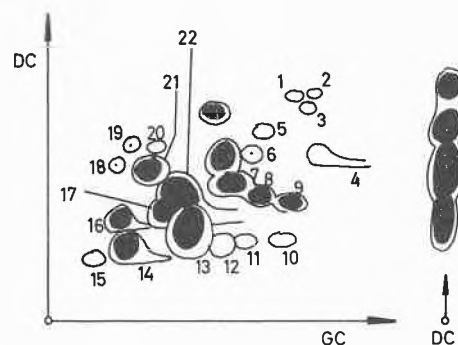


Abb. 5. Arbeitsschritte bei der Direktkopplung Gas-Chromatograph (GC)/Dünnschichtplatte (DC)

und somit stofflich gespeicherte Gas-Chromatogramm wird in der Dünnschicht nach den üblichen Methoden der Dünnschicht-Chromatographie entwickelt, d.h. mit Laufmitteln chromatographisch aufgetrennt. Danach wird unter Einsatz von UV-Licht oder mit Hilfe von spezifisch reagierenden Nachweissubstanzen sichtbar gemacht. An Informationen besitzen wir jetzt den primär erhaltenen gas-chromatographischen Retentionswert, den sekundär erhaltenen dünnschicht-chromatographischen R_f -Wert und die durch spezifische Farbreaktion oder auf andere Weise erhaltene chemische Information über die stofflich gespeicherten Substanzen. Zweckmäßig läuft neben den gas-chromatographisch aufgetragenen Substanzen ein Dünnschicht-Chromatogramm der zu untersuchenden Ausgangssubstanz. Eine solche Doppelanalyse liefert weitere Informationen durch Vergleich.



a)	b)
1 graublau	1 grau
2 graublau	2 grau
3 graublau	3 grau
4 grau	4 blaugrau
5 rotviolett	5 rotviolett
6 unsichtbar	6 gelb
7 eisblau	7 blau
8 eisblau	8 rosa, 2 Flecken erkennbar
9 eisblau	9 blau
10 himmelblau	10 violett
11 himmelblau	11 blaugrau
12 gelborange	12 gelborange
13 himmelblau	13 himmelblau
14 eisblau	14 rotviolett
15 blaugrau	15 rotviolett
16 violett	16 rotviolett
17 violett	17 rotviolett
18 unsichtbar	18 gelb
19 unsichtbar	19 gelb
20 rotviolett	20 violett
21 violett	21 dunkelblaugrau
22 violett	22 violett

Abb. 6

Abb. 6 zeigt einen etwas schwierigen Anwendungsfall. Analysiert wurde ein enger Destillatschnitt hochsiedender Phenole. Die Gas-Chromatographie/Dünnschicht-Chromatographie-Kopplungsaufnahme zeigt eine Ansammlung von in der Hauptsache blau bis violett anfärbbaren Flecken. Dazwischen sind einige weniger gelbe Flecken zu erkennen. Um nun den Informationsgehalt

einer solchen analytischen Aussage weiter zu erhöhen, wird mit der Methode des Farbumschlags auf dem gleichen Dünnschicht-Chromatogramm eine veränderte Färbung erzeugt. Die entstehenden Farbänderungen sind in der Bildunterschrift angegeben. Man kann sich gut vorstellen, daß in diesem komplizierten Stoffgemisch eine interessierende Komponente, z. B. eine schwefelhaltige Verbindung, hochselektiv nachgewiesen werden kann, indem mit einem schwefelselektiven Reagens auf der Dünnschichtplatte eine gewünschte Farbreaktion erzeugt wird.

Das Verfahren der direkt gekoppelten Anwendung von Gas-Chromatographie und Dünnschicht-Chromatographie ist aber auch ein ganz ausgezeichnetes Kontrollverfahren für die Richtigkeit der analytischen Aussagen beider Methoden. Abb. 7 z. B. zeigt, welche Informationen erhalten werden, wenn eine gewünschte Trennung

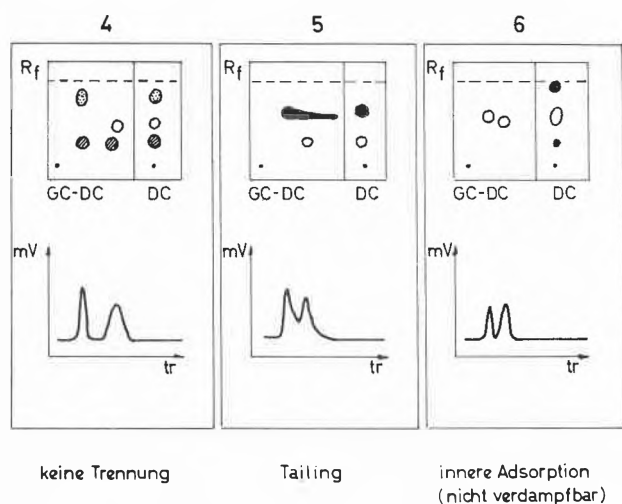


Abb. 7. Aussagen der Direktkopplung GC/DC. Man erkennt mangelnde Trennung des einen oder des anderen Verfahrens und Ursachen von Störungen

mit Hilfe der Gas-Chromatographie nicht vollständig gelungen ist. Wenn im Dünnschicht-Chromatogramm mehr Substanzflecken auftauchen, als im Gas-Chromatogramm Peaks aufgezeichnet worden sind, dann können entweder einzelne Stoffe im Gas-Chromatogramm ungetrennt geblieben sein, oder aber sie waren nicht verdampfbar und sind so analytisch nicht erfaßt worden. Zeigt die Kopplungsanalyse GC/DC insgesamt mehr Flecken als die reine dünnschicht-chromatographische Analyse, dann bedeutet dies, daß auch die Trennkraft der reinen dünnschicht-chromatographischen Analyse durch Kopplung übertroffen worden ist. Aus der Form der Flecken auf der Kopplungsplatte erkennt man auch genau, welcher Stoff ein ideales und welcher Stoff ein nichtideales Verhalten bei der gas-chromatographischen Eluierung zeigte.

Abb. 8 verdeutlicht Kontrollmöglichkeiten über stoffliche Veränderungen, die bei der Analyse auftreten kön-

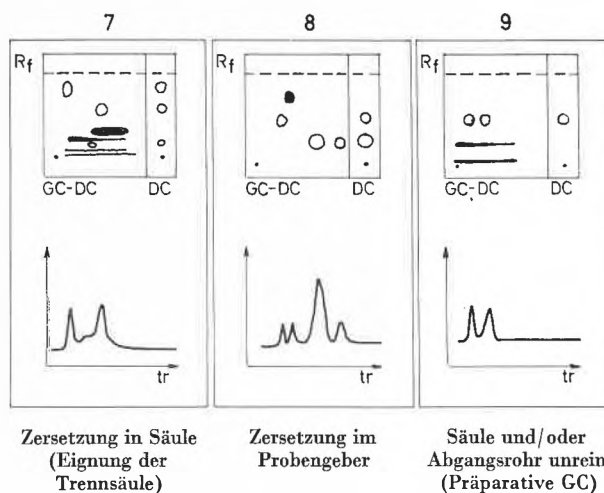


Abb. 8. Aussagen der Direktkopplung GC/DC (siehe Abb. 7)

nen, z. B. Zersetzungsreaktionen in der Trennsäule oder im Probengeber oder in den Kopplungsteilen zwischen der gas-chromatographischen Säule und der dünnschicht-chromatographischen Platte. Diese Möglichkeiten der Selbstkontrolle eines analytischen Verfahrens sind außerordentlich wertvoll. Sie liefern die Informationen, um systematische Fehler bei der Analyse ausschalten zu können. Bekanntlich kann man systematische Fehler nur außerordentlich schwer bei der analytischen Tätigkeit feststellen, wenn sie kompliziertere Gründe haben als nur eine fehlerhafte Eichung.

Die stoffliche Speicherung, die bei diesem Verfahren der GC/DC-Kopplung angewendet wird, hat natürlich auch Nachteile. Unter anderen jenen, daß dabei instabile Strukturen zerstört oder verändert werden. Daher ist es oftmals von Vorteil, den Trennprozeß mit solchen Verfahren direkt zu koppeln, bei denen unmittelbar und ohne störenden Zeitverlust die Strukturinformation geliefert wird.

Dies gelingt durch Kopplung eines Gas-Chromatographen mit einem schnellen Massenspektrometer¹.

Zum 6. Internationalen Symposium über Gas-Chromatographie, Rom 1966, hat S. R. LIPSKY² über die direkte Kopplung Gas-Chromatograph/hochauflegendes Massenspektrometer vorgetragen.

Das gleiche Thema wird von einem Arbeitskreis in der Fachgruppe für Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker intensiv in regelmäßigen Treffen behandelt. Zweifellos ist diese Kombination von Analyseverfahren die im Augenblick fruchtbarste. Sie bietet die zur Zeit höchstmögliche Informationsleistung oder anders ausgedrückt: Wenn eine Hochleistungstrennkapillare temperaturprogrammiert ein Vielstoffgemisch in Individuen trennt und direkt an ein erstklassiges Massen-

¹ J. ROMANDER, Vortrag zum 1. Treffen der Schweizerischen Vereinigung für Klinische Chemie, ILMAC, Basel, 20. Oktober 1966.

² S. R. LIPSKY, W. J. McMURRAY und C. G. HORVATH, *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. LITTLEWOOD, Institute of Petroleum, London 1967, S. 299-317.

spektrometer mit hoher Auflösung gekoppelt ist, welches zu jedem gas-chromatographischen Peak ein Massenspektrum liefert, dann braucht das gekoppelte System lediglich eine Stunde zu laufen, um ein bis zwei Fachleute zwei bis drei Wochen lang mit Auswertarbeit zu versorgen.

Im folgenden soll über die Anwendung eines Kleinmassenspektrometers, das als gas-chromatographischer Detektor eingesetzt wurde, berichtet werden. Weiter oben wurde festgestellt, daß man bei der Kopplung einer stofftrennenden Methode mit strukturbestimmenden Verfahren zu berücksichtigen hat, daß die Ermittlung der Struktur Zeit kosten kann. Neben Methoden, welche die gewünschte Strukturinformation unmittelbar liefern, die aber deswegen meistens nur wenig Gehalt hat, unterscheiden wir Methoden, die soviel Zeit zur Ermittlung der Strukturinformationen benötigen, daß man den Trennprozeß anhalten muß. Die Anwendung eines Kleinmassenspektrometers als gas-chromatographischer Detektor kann in zwei Varianten erfolgen: durch Registrierung der Ionenstromstärke auf konstanter Masse, wobei die Strukturinformation sofort anfällt, und durch Registrierung des gesamten Massenspektrums, was mehrere Minuten Zeit erfordert.

Als Detektor wurde das Kleinmassenspektrometer Typ GD150D der Krupp Meß- und Analysentechnik, Bremen, eingesetzt, ein Gerät, das ursprünglich für klinische Untersuchungen entwickelt wurde und zugleich vier Ionenströme unterschiedlicher Massen registrieren kann. Bei der Anpassung als Detektor für gas-chromatographische Zwecke ergab sich, daß die vier Ionenströme auf unterschiedliche Massenzahlen eingestellt werden können, z. B. auf die Massen 45, 40, 31 und 26. Enthält das zu untersuchende Produkt z. B. Alkohole, dann wird der massenspektrometrische Vierfachdetektor auf der Massenzahl 31 besonders intensive Signale liefern, weil bei der Ionisation der in die massenspektrometrische Ionenquelle eintretenden Alkohole die Struktur CH_2OH mit der Masse $14 + 17 = 31$ als charakteristisches Bruchstück auftreten wird. Das Massenspektrometer ist im übrigen der einzige gas-chromatographische Detektor, dessen Selektivität gezielt eingestellt werden kann. Abb. 9

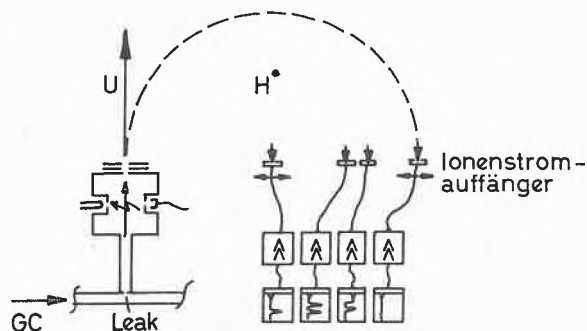


Abb. 9. Prinzipieller Aufbau des 4fach messenden Kleinmassenspektrometers GD150D (Krupp-MAT). GC = ankommender Peak aus der Trennsäule des Gas-Chromatographen, U = Beschleunigungsspannungsfeld, H = Magnetfeld quer zum Feld U

soll das instrumentelle Prinzip des Kleinmassenspektrometers mit vier Ionenstromauffängern darstellen. Auf die Möglichkeiten und die Vorteile, die die Anwendung eines solchen Ionenstrommassendetektors in der Gas-Chromatographie bietet, hat HENNEBERG³ schon 1959 hingewiesen. Abb. 10 soll einen einfachen Anwendungsfall wiedergeben. Man weiß, daß das Herz einer gas-chromatographischen Apparatur die Trennsäule ist und daß das Trennsäulenmaterial entscheidend bestimmt, ob eine analytische Trennung vollständig gelingt und ob sie ohne Veränderung der analysierten Stoffe möglich ist. Inzwischen hat sich Porapak, ein sehr poröses, aus hochvernetztem Polystyrol bestehendes Trennmateriale, in der Praxis der Gas-Chromatographie mit überraschendem Erfolg eingeführt. Jede neue Trennsäule erfordert aber die Aufnahme zahlreicher Eichmessungen, damit man bei weiterer Anwendung voraussagen kann, an welcher Stelle im Chromatogramm welche Arten und welche Molekülgrößen von Verbindungen liegen.

Wir koppelten eine solche Porapak-Trennsäule mit dem Kleinmassenspektrometer GD150D, dessen Ionenstromauffänger auf die Massenzahlen 40, 30, 27 und 26 eingestellt wurden. Zur Untersuchung kam ein Kohlenwasserstoffgasgemisch, von dem wir lediglich wußten, daß es außer Methan alle C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten sollte. Immerhin sind das wenigstens 27 unterschiedliche Komponenten, die *cis*-, *trans*-Isomeren nicht mitgerechnet. Da Porapak nach einem völlig anderen Mechanismus die Stoffe trennt, als das sonst bei der Gasverteilungs- oder Gasadsorptions-Chromatographie üblich ist, und wir über diesen Trennmechanismus noch viel zu wenig wissen, ist es zur Zeit nicht möglich, sichere Voraussagen zu machen. Es ist also erforderlich, die Lage jeder einzelnen Komponente im Chromatogramm bei unterschiedlichen Temperaturen sorgfältig aufzunehmen. Dazu müßte man 27 Eichgase oder aber eine ganze Reihe sorgfältig quantitativ zusammengesetzter Testgasgemische besitzen und dann mit den Testmessungen beginnen. Abb. 10 zeigt, welche Information zugleich an fünf Kompensationsschreibern gewonnen werden kann, wenn man auf einen Schreiber das Signal eines Flammenionisationsdetektors, der an das Ende der gas-chromatographischen Trennsäule angeschlossen ist, und auf vier andere Schreiber die Signale des Vierfachmassenspektrometers aufschaltet.

Bekanntlich gibt es eine schon recht umfangreiche Sammlung von Massenspektren. Diese Spektrensammlung hilft bei der qualitativen Analytik. Ein solches Massenspektrum gibt an, mit welcher Häufigkeit die verschiedenen schweren Bruchstücke eines Moleküls im Spektrometer entstehen, wenn das betreffende Molekül mit einer bestimmten Energie, z. B. mit 70 meV, in einer bestimmten Art Ionenquelle ionisiert wird. Wir haben für unsere Zwecke des Massenstromdetektors die

³ D. HENNEBERG, *Gas Chromatography 1960*, ed. R. P. W. SCOTT, Butterworths, London 1960, S. 129-30.

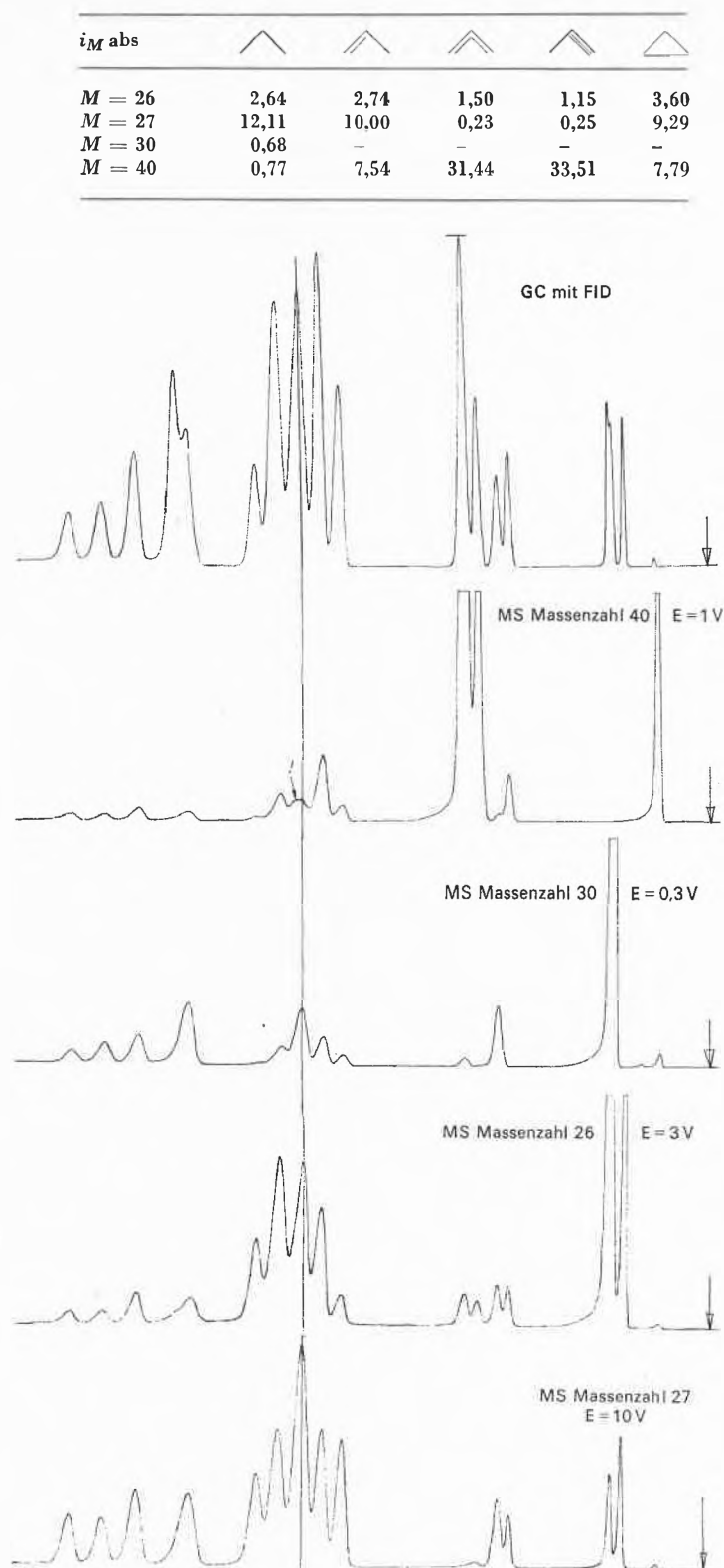


Abb. 10. Gas-Chromatogramm und Konstantmassenchromatogramm, zum Teil zeitlich parallel aufgenommen, zum Teil bei einem zweiten Analysengang registriert. Oberster Kurvenzug: Gas-Chromatogramm, FID-Signal eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen, zweiter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 40, dritter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 30, vierter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 26, fünfter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 27 aufgenommen. Diese Aufstellung gibt für die C_3 -Kohlenwasserstoffe, welche im Gas-Chromatogramm (oberster Kurvenzug) von rechts gezählt den 5. bis 8. Peak ausmachen, die «absolute» Ionenstromintensität (i_M abs) auf Masse 26, 27, 30 und 40 wieder. Diese Werte werden aus veröffentlichten Massenspektren gewonnen, wenn man auf die Summe der Ionenstromintensitäten als 100 bezieht. Der Wert wird nur deswegen als «absolut» bezeichnet, damit eine Unterscheidung zu den sonst üblicherweise auf den intensivsten Massenpeak = 100 bezogenen Werten möglich ist

Massenspektren so umgerechnet, daß die Summe aller Bruchstückhäufigkeiten 100% beträgt. Dann liefert das Massenspektrum z.B. für Äthan, Äthen und Äthin folgende Werte:

Tabelle A

Bruchstückmasse m/e	Relative Häufigkeit in Äthan	Häufigkeit in % Äthen	Summe für Äthin
1	1,2	1,6	
2	0,1	0,2	
12	0,2	0,8	1,8
13	0,5	1,3	4,1
14	1,5	2,4	0,2
15	2,0	0,2	
16			
17			
18			
19			
20			
21			
24	0,3	1,4	4,1
25	1,9	4,5	14,7
26	10,3	23,7	73,0*
27	14,9	24,7	2,0
28	44,7	38,1*	0,2
29	9,7	0,9	
30	11,7*		
31	0,3		
32			

* = Molgewicht

Der Massenstromdetektor war, wie vorhin ausgeführt, auf die Massen 26, 27, 30 und 40 eingestellt. Setzen wir voraus, daß in dem Gasgemisch, das auf die Porapak-Trennsäule aufgegeben wurde, Äthan, Äthen und Äthin in jeweils gleichen Konzentrationen vorkommt, dann wird der Massenstromdetektor auf der Masse 26 ein besonders starkes Signal für Äthin, ein beachtliches Signal für Äthen und ein relativ schwaches Signal für Äthan liefern. Auf der Masse 27 wird das Signal für Äthin nur außerordentlich schwach, das für Äthen dagegen relativ stark und das für Äthan wiederum relativ schwach sein. Somit ist allein durch Vergleich der Informationen, die der gas-chromatographische Detektor liefert, mit den Informationen, die auf der Massensäule 26 und 27 geliefert werden, vollkommen eindeutig die Lage von Äthan, Äthen und Äthin zu bestimmen. Zweifellos wird diese Art qualitativer Auswertung schon bei den Propan-, Propen-, Propin-, Propadien-, Cyclopropan- und Cyclopropen-Verbindungen größere Schwierigkeiten machen.

Es sei jedoch das Beispiel auch für die C₃-Kohlenwasserstoffe fortgeführt. In Abb. 10 sind die interessierenden Massenstromintensitäten für die Massen 26, 27, 30 und 40 für Propan, Propen, Propadien, Propin und Cyclopropan angegeben. Bei quantitativem Vergleich der Informationen, die der Flammenionisationsdetektor und die Massenstromdetektoren auf den angegebenen Massen lieferten, ist auch die Identifikation von Propan, Propen, Propadien und Propin problemlos und rasch zu

beenden. Eine gewisse Schwierigkeit macht die Einordnung der Lage des Cyclopropan. Wir haben mit anderen Methoden festgestellt, daß Cyclopropan in dieser Probe nicht anwesend war. Zweifellos erkennt man aber schon, daß jede Art Kopplungsanalyse um so erfolgreicher ist und um so eindeutiger Endergebnisse liefert, je vollständiger die analytische Trennung mit Hilfe der Trennsäule gelungen ist. Es bedarf daher keiner Diskussion, daß man ein besonders leistungsstarkes identifizierendes Verfahren mit der bestmöglichen Trennsäule koppeln muß oder, richtiger gesagt, mit der bestmöglichen Trennkapillare. Die Kapillar-Gas-Chromatographie ist daher in allen Fällen der Vielkomponentenanalyse als Trennverfahren der klassischen Gas-Chromatographie unbedingt vorzuziehen. Glücklicherweise ist das Massenspektrometer in der Lage, auch bei Kopplung mit einer Trennkapillare die notwendigen qualitativen Informationen zu liefern. Wenn wir nun unser in Abb. 10 dargestelltes Beispiel weiterverfolgen und versuchen wollten, die Identifikation der weiteren Peaks durch quantitativen Vergleich der einzelnen Detektorinformationen zu beenden, werden wir feststellen, daß die Schwierigkeiten zunehmen. Wir erkennen, daß man eine höhere Informationsdichte benötigt, um nun weitere Aussagen machen zu können. Bis jetzt standen fünf qualitative und quantitative Informationen zur Identifizierung eines jeden Peaks zur Verfügung. Wenn es nun möglich wäre, das Gesamtmassenspektrum der jetzt zu erwartenden C₄-Kohlenwasserstoffe aufzunehmen, dann könnten bis zu fünfzig qualitative und quantitative Informationen je Peak erhalten werden, denn die C₄-Kohlenwasserstoffe haben Molekulargewichte, die bis 58 heranreichen. Ganz zweifellos würden die gewünschten Informationen zu erhalten sein, wenn man nun den Vierfachmassendetektor in die Massenbereiche um 50, 52, 54, 56 und 58 einstellen würde, aber dem sind schließlich technische Grenzen gesetzt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, wenn die Informationserzeugung zur Bestimmung der Struktur einer Verbindung Zeit kostet, den Trennprozeß anzuhalten. Dies geschieht, indem man einfach schlagartig den Eingang der gas-chromatographischen Trennsäule, der ja unter einem bestimmten Trägergasdruck steht, entspannt, den weiteren Zufluß von Trägergas unterbindet und den Ausgang der gas-chromatographischen Trennsäule abschließt. Auf diese Art und Weise werden die in Wanderung befindlichen gas-chromatographischen Peaks in der Trennsäule angehalten. Sie diffundieren überraschenderweise nicht sonderlich stark auseinander und ineinander.

Welche Verhältnisse bei dieser Art der unterbrochenen gas-chromatographischen Analyse, der sogenannten Intervalltechnik, herrschen, zeigen die Bilder 11 bis 13. Abb. 11 erläutert das Prinzip der Intervallkopplung. Man verwendet drei Magnetventile, die elektrisch so geschaltet werden, daß die notwendige schlagartige Abstopfung der Gaszuführung, die Entspannung der Trennsäule in Richtung Eingang und das schlagartige Ab-

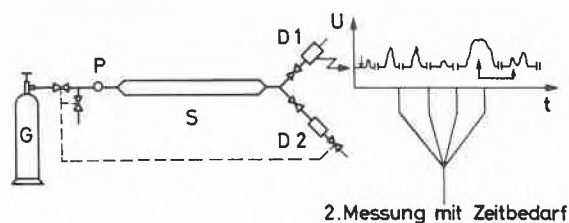


Abb. 11. Prinzip der Intervallkopplung. G, P, S und D siehe Abb. 3. Das Detektionssystem D2 enthält nach der Gesamtretentionszeit t_{dr} den Peak i . In diesem Augenblick wird der Trägergasfluß durch Schließen des Ventiles an der Gasbombe G gestoppt, der Gasdruck im Trennsystem S durch Öffnen des zweiten Ventiles in T-Stellung zum ersten Ventil entspannt und somit die Wanderung weiterer Peaks im Trennsystem unterbunden. Das am Gasausgang des Detektionssystem D2 befindliche dritte Ventil wird zur gleichen Zeit so lange geschlossen gehalten, bis der Meßvorgang (IR-Spektrum, MS-Spektrum usw.) in D2 beendet ist. Alle drei Ventile werden momentan elektrisch betätigt

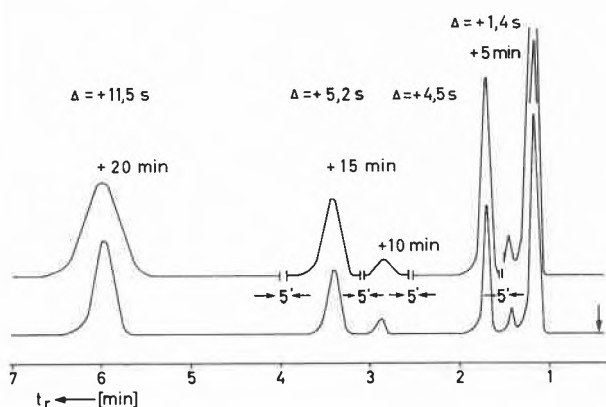


Abb. 12. Peakverbreiterung bei Anwendung der Intervalltechnik. Die Zahlenangaben in Minuten mit positivem Vorzeichen geben an, wie lange Zeit der Trägergasstrom gestoppt wurde

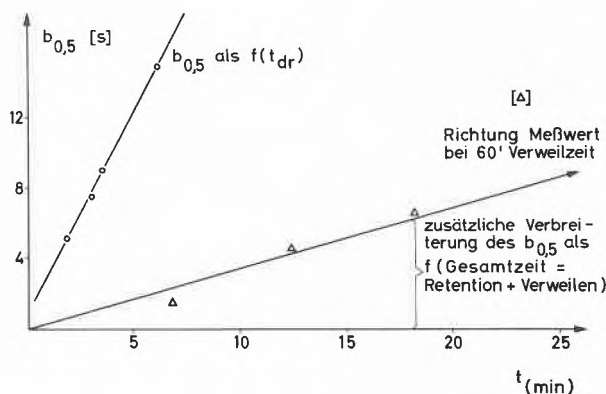


Abb. 13. Peakverbreiterung in Abhängigkeit von der Retentionszeit [als $b_{0,5} = f(t_{dr})$ angegeben; $b_{0,5}$ = Peakbreite in halber Höhe, t_{dr} = Gesamtretentionszeit] = oberer Kurvenzug. Der untere Kurvenzug gibt die zusätzliche Peakverbreiterung in Abhängigkeit von der gesamten Verweilzeit in der Trennsäule wieder. Der Vergleich beider Kurvenzüge lehrt: Die relative zusätzliche Peakverbreiterung durch Verweilen in der Trennsäule bei ruhendem Trägergas, hervorgerufen durch reine Diffusion in der Gasphase, beträgt hier etwa +15% rel.

sperren des Trennsäulenausgangs möglich ist. Abb. 12 vergleicht ein Gas-Chromatogramm, das ohne jede Unterbrechung durchgeföhren wurde, mit dem gleichen Gas-Chromatogramm, das insgesamt viermal mit Intervallen von 4 bis 11 min angehalten worden ist. Man erkennt, daß die zu erwartende Peakverbreiterung gering ist. In Abb. 13 schließlich wird dieser Vorgang der zusätzlichen Verbreiterung durch Verweilen quantitativ verglichen mit der Peakverbreiterung, die sowieso bei der isothermen Gas-Chromatographie als Folge der Retention in der Trennsäule auftritt. Bei der isothermen Intervalltechnik beträgt die zusätzliche Verbreiterung durch Verweilen lediglich etwa 15 bis 20% der ursprünglichen Peakbreite. Das bedeutet: Mit einer 20- bis 30prozentig längeren oder besser trennenden Trennsäule läßt sich ein gleich gutes Chromatogramm bei der Intervalltechnik erzielen, das sonst bei der ununterbrochenen isothermen normalen gas-chromatographischen Analyse entsteht. Auf diese Weise gewinnen wir die notwendige Zeit zur Erzeugung der Strukturinformationen.

Abb. 14 zeigt nun, wie man in fünf Fällen die Intervalltechnik bei der direkten Kopplung einer gepackten Trennsäule mit einem Kleinmassenspektrometer anwenden kann, um nun die notwendige Informationsdichte zu erreichen, die vorher ohne Anwendung der Intervalltechnik nicht erzielt werden konnte.

Das Kleinmassenspektrometer liefert demnach mit einer geringen Informationsdichte Strukturinformationen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht, indem die Intervalltechnik angewendet wird.

Ebenfalls unmittelbar können Strukturinformationen geliefert werden, wenn nur nach der Anwesenheit von Elementen oder funktionellen Gruppen oder summarischen spezifischen Atom- oder Moleküleigenschaften gefragt wird. Solche Eigenschaften werden mit Hilfe spezifischer Detektoren erfaßt, deren Zahl ständig im Anwachsen begriffen ist. Es gibt elementspezifische Detektoren, welche z.B. nur auf Halogene, auf Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Silicium ansprechen. Es gibt funktionsspezifische Detektoren, welche nur basische, saure, reduzierende oder oxydierende Eigenschaften anzeigen. Schließlich gibt es spezielle Detektoren, welche den Grad des Elektroneneinfangs, die Verbrennungswärme, das Molekulargewicht oder den Sauerstoffbedarf bei der totalen Verbrennung ermitteln. Ferner gibt es stoffliche Individualdetektoren; sie zeigen die Anwesenheit einer ganz bestimmten Verbindung hochspezifisch an.

In diesem Zusammenhang sei der Nachweis der Radioaktivität genannt. Besteht der Detektor z.B. aus einer Meßanordnung, die spezifisch auf z.B. β -Strahlen anspricht, dann ist eine in dieser Weise hochspezifische Detektion möglich. Es sei aber betont, daß die spezifischen Detektoren nur Teilinformationen liefern, die höchstens durch zusätzliche volle Ausnutzung gas-chromatographischer Retentionswerte und mit Hilfe von Relativauswertung und viel Erfahrungsmaterial schließ-

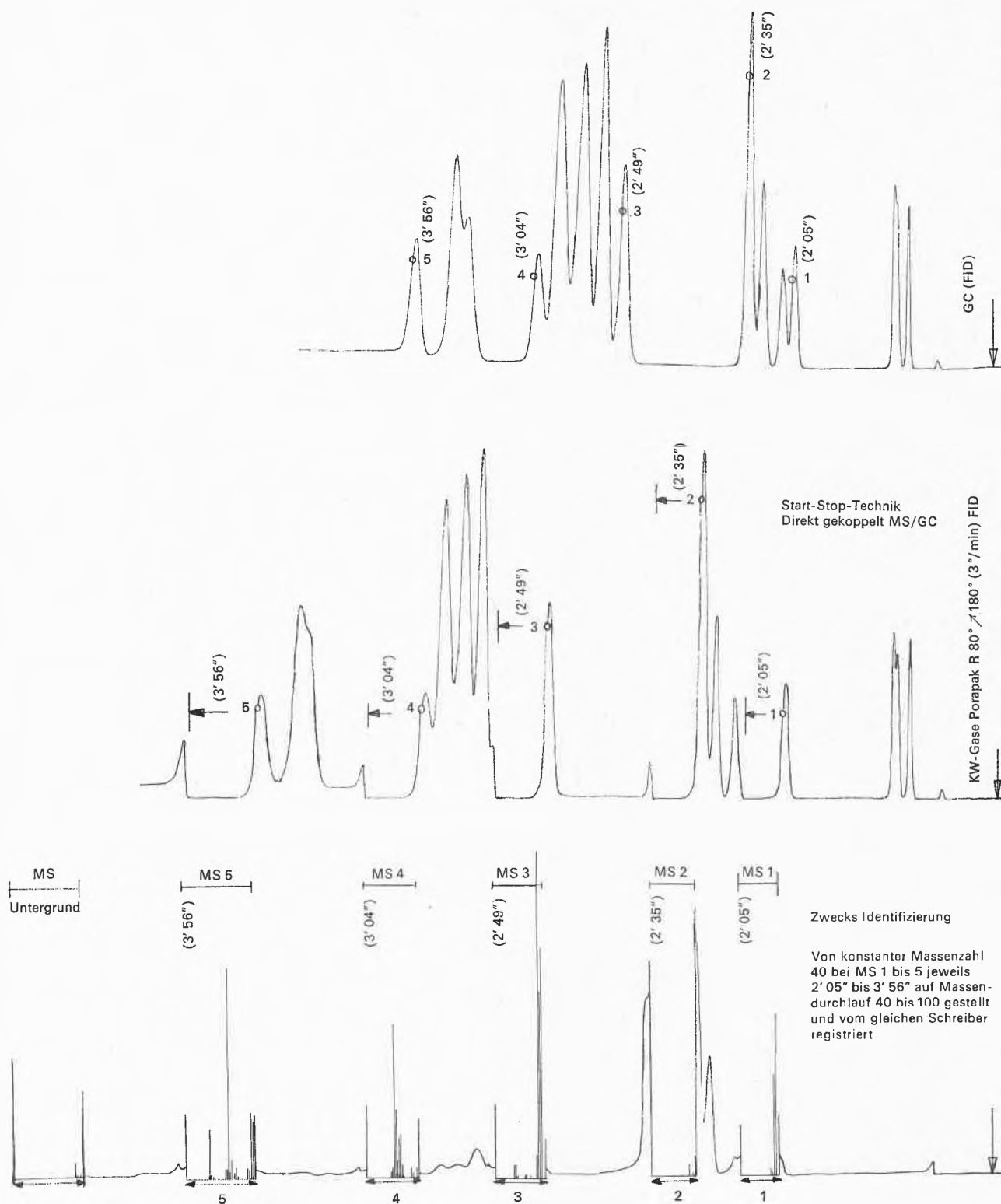


Abb. 14. Gas-Chromatogramm und Massenspektren an Peaks, welche durch die Intervalltechnik ausreichend lang einem langsam arbeitenden, direkt gekoppelten Kleinmassenspektrometer angeboten werden können. Stoffbeispiel wie in Abb. 10

lich zu einer Struktureinkreisung bei unbekannten Stoffen führen. Natürlich ist auf diese Weise die Strukturwiedererkennung, also die Identifikation bekannter Stoffe, möglich. Zur totalen Strukturaufklärung reicht eine solche Methodik aber nicht aus. Die Informationsdichte ist normalerweise zu gering. Dennoch ist die Kopplung strahlungsmessender Methoden mit der Gas-Chromatographie ein außerordentlich nützliches Verfahren, auf dessen Leistungsfähigkeit vor allem F. DRAWERT und Mitarbeiter⁴ hinweisen. DRAWERT nennt dieses Methodenteam Radio-Gas-Chromatographie. Mit seiner Hilfe lassen sich durch Einsatz radioaktiver Leit-isotope (z.B. ^{14}C , ein niederenergetischer Betastrahler mit 0,155 meV Energie und 5568 Jahren Halbwertszeit oder ^3H , ein niederenergetischer Betastrahler mit 0,018 meV Energie und 12,3 Jahren Halbwertszeit) Stoffumwandlungen, Stofftrennungen, Stoffanreicherungen, Reaktionswege, Umsatz, Stoffwechselvorgänge und Stoffwechselleistungen mit hoher Zuverlässigkeit erfassen. Bezüglich der Zuverlässigkeit stellten JORDAN und LYKOUREZOS⁵ fest, daß ^{14}C und ^3H im Proportionalzählrohr in der Gasphase im Bereich der in der Gas-Chromatographie üblichen Menge mit einer Standardabweichung von $\pm 1\%$ rel. erfaßt werden können. Zwar sind Tracermethoden längst ein Mittel zur analytischen Aufklärung, aber ganz zweifellos ist die direkte Kopplung mit einem Stofftrennverfahren, wie es bei der Radio-Gas-Chromatographie vorliegt, eine neue analytische Qualität, die insbesondere bei der Untersuchung komplizierter Stoffwechselvorgänge brauchbare Informationen liefert. Wie bei der direkten Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie ist auch hier das Methodenteam besonders zur Selbstüberwachung, d.h. zur Auffindung systematischer Analysenfehler und damit zur Sicherung des analytischen Ergebnisses, geeignet. Sonst nicht erkennbare systematische Fehler der gas-chromatographischen Trennsäule, so z.B. das gefürchtete stoffliche «Gedächtnis», sind quantitativ meßbar. Es kann festgestellt werden, unter welchen Bedingungen und bei welchem Material Trennsäulen Stoffe irreversibel zurückhalten. Ist vor oder hinter die gas-chromatographische Trennsäule eine chemische Reaktionseinheit geschaltet, so ist die Vollständigkeit des Reaktionsablaufes mit Hilfe der Strahlungsbilanz exakt zu ermitteln. In vielen Fällen liefert das Kernresonanzspektrometer Strukturinformationen, die auf andere Weise nicht gewonnen werden können. Um die direkte Kopplung der Gas-Chromatographie mit dem Kernresonanzspektrometer bemüht man sich intensiv. Ein entscheidender Erfolg ist noch nicht bekanntgeworden.

Bislang wird nur die indirekte Kopplung angewendet, bei der Stoffe, die gas-chromatographisch oder auf andere Weise chromatographisch getrennt wurden, zunächst einmal präparativ gewonnen werden müssen.

Für die Erfassung vieler funktioneller Gruppen ist das Infrarotspektrometer zweifellos am leistungsfähigsten, jedoch kostet die Aufnahme des Infrarotspektrums um so mehr Zeit, je höher der Informationsgehalt sein soll. Klassische IR-Spektrometer erfordern zudem Meßküvetten, deren Volumen meist erheblich größer ist, als es für eine trennstarke gas-chromatographische Säule zuträglich ist. Ein großes Meßvolumen in der IR-Meßküvette kann z.B. einen gas-chromatographisch getrennten Peak mit einem anderen in der gleichen Gasphase wieder vereinigen, so daß der gesamte Trennaufwand zwischen diesen beiden Peaks umsonst war. Daher bemüht man sich intensiv, Küvetten mit einem möglichst großen Verhältnis von Lichtweg zu Volumen zu entwickeln, welche bis oberhalb 300°C beheizbar sind, welche ferner totvolumenfreie Anschlüsse besitzen und ein minimales Gesamtvolumen aufweisen. Die zur Zeit offenbar leistungsfähigste Ultramikrogaszelle von Beckman hat ein Lichtweg/Volumen-Verhältnis von 20. Trotz allen Erfolgen der GC/IR-Direktkopplung, auf die kürzlich R.P.W. SCOTT⁶ zum 6. Internationalen Symposium in Rom 1966 verwies, muß hervorgehoben werden, daß das klassische Infrarotspektrometer eine vergleichsweise zu geringe Empfindlichkeit und eine relativ lange Aufnahmezeit besitzt und daß die bei der Direktkopplung anfallenden IR-Spektren von Gasen bzw. Dämpfen nicht in den üblichen Spektrensammlungen zu finden sind.

Abb. 15 zeigt Einzelheiten, wie sie bei der Kopplung Gas-Chromatograph/Infrarotspektrometer auf Basis der

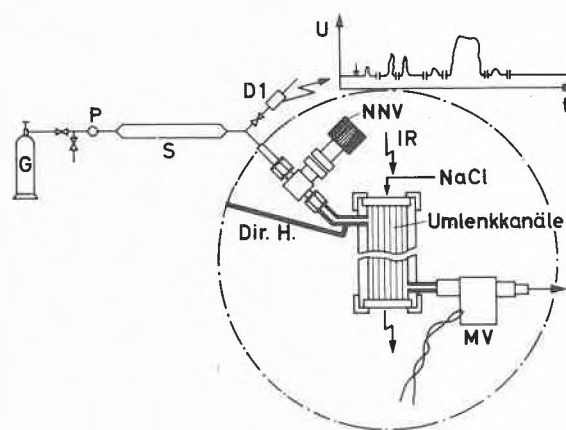


Abb. 15. Einzelheiten der Kopplungsstelle Gas-Chromatograph/Infrarotspektrometer. G, P, S, D1 wie in Abb. 3, NNV = Nupro-Nadelventil mit kleinstem Totvolumen, beheizbar, MV = Auf/Zu-Magnetventil, IR/NaCl = beheizte IR-Küvette mit Umlenkkanten

⁴ F. DRAWERT, *Chemie-Ing.-Techn.* 35 (1963) 853–5; F. DRAWERT, *Archiv für technisches Messen*, Januar 1966, Lieferung 360, R 8 bis R 10; F. DRAWERT, A. RAPP und H. ULLEMEYER, *Chemiker-Ztg./Chem. App.* 88 (1964) 379–84; s. a. F. CACACE, *Nucleonics* 19 (1961) Nr. 5, 45–50; F. CACACE, R. CIPOLLINI und G. PEREZ, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1348–52.

⁵ P. JORDAN und P. A. P. LYKOUREZOS, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 16 (1965) 631–44.

⁶ R. P. W. SCOTT, I. A. FOWLIS, D. WELTI und T. WILKINS, *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. LITTLEWOOD, Institute of Petroleum, London 1967, S. 318–336.

klassischen Arbeitsweise beachtet werden sollten. Die Intervalltechnik anzuwenden, ist unumgänglich notwendig. Auch die sogenannten ganz schnellen Infrarotspektrometer verlieren viel an Informationsrichtigkeit, wenn nicht genügend Zeit zur Aufnahme des Infrarotspektrums zur Verfügung steht. Zweifellos sind in der letzten Zeit in Entwicklungslaboratorien und von Geräteherstellern sowohl verbesserte Küvetten als auch immer schnellere Infrarotspektrometer mit immer besserer Auflösung geschaffen worden. Aber dennoch bleibt die klassische IR-Technik an die Kopplung mit gepackten Trennsäulen gebunden. Wir wissen, daß gerade diese Begrenzung eine besondere Schwäche ist.

S. BEHRENDT⁷ verwies vor zwei Jahren auf die theoretische Möglichkeit, mit Hilfe eines Infrarotmikrospektrometers an einem aus einer gas-chromatographischen Trennkapillare austretenden Molekularstrahl das Infrarotspektrum mit hoher Geschwindigkeit zu vermessen. Man kann mit großem Interesse die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet verfolgen. Vielleicht gelingt es in der Praxis, diese theoretisch vorausgesagte Möglichkeit zu verwirklichen. Dann allerdings würden wir eine Kombination mit optimalen Eigenschaften besitzen, nämlich die in der Trennschärfe nicht zu schlagende gas-chromatographische Kapillare in direkter Kombination mit einem hochauflösenden Massenspektrometer und einem ultraschnellen Mikroinfrarotspektrometer. Die dann gelieferte Informationsdichte wird wohl in nahezu allen Fällen ausreichen, qualitative und quantitative Vollanalysen durchzuführen. Wir hätten dann eine der beiden schwierigen Aufgaben gelöst, die eingangs genannt wurden.

Die Vollanalyse im Spurenbereich ideal zu verwirklichen, bleibt wohl den nächsten Jahren oder Jahrzehnten vorbehalten.

Zur wirtschaftlichen Erledigung einer Vollanalyse ist in der nächsten Zukunft zweifellos der Einsatz von Computern unumgänglich. Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen dazu, über die K. JONES⁸ anlässlich des 6. Symposiums über Gas-Chromatographie in Rom berichtete, haben gezeigt, daß allein schon am Ende einer gas-

chromatographischen Analyse Computer die analytische Auswertarbeit überraschend stark verbilligen können. Um so mehr gilt dies für die Kombination von stofftrennenden und strukturaufklärenden Verfahren.

Die Möglichkeiten, die in der direkten Kopplungsanalytik insgesamt liegen, sollen durch die Blockschaltbilder (Abb. 16 und 17) zusammengefaßt dargestellt werden.

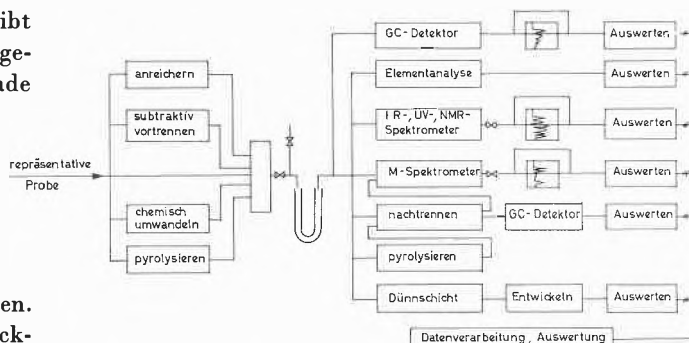


Abb. 16. Arbeits-, Kopplungs- und Auswertemöglichkeiten bei vorheriger Stofftrennung in gepackten gas-chromatographischen Säulen; Spurenanalytik

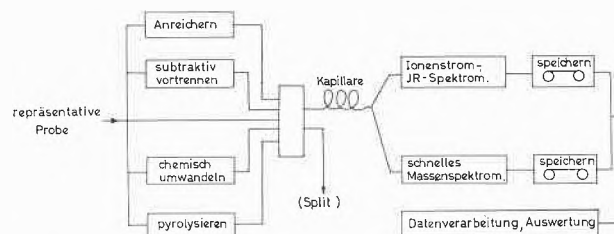


Abb. 17. Arbeits-, Kopplungs- und Auswertemöglichkeiten bei vorheriger Stofftrennung in Trennkapillaren (Dünnschicht- und Dünnschichtkapillaren); Analyse von Vielkomponentengemischen

Abschließend sei der Wunsch an die Gerätehersteller gerichtet, bei der Konzeption analytischer Instrumente an die Möglichkeiten und Vorteile der direkten Kopplungsanalyse zu denken und demzufolge Ein- und Ausgänge der Instrumente sowie die äußere Form entsprechend zu gestalten. Es sei betont, daß in sich gekoppelte Geräte, z.B. GC- in MS-Geräten, nicht die ideale apparative Endstufe darstellen, da dann schon wieder die Kopplung, z.B. mit einem Säulenchromatographen oder einem UV-Spektrometer, nicht mehr (ohne Schwierigkeiten) gelingt.

⁷ S. BEHRENDT, *Nature* 201 (1964) 70.

⁸ K. JONES, A. O. MCDUGALL und R. C. MARSHALL, *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. LITTLEWOOD, Institute of Petroleum, London 1967, S. 376-392.

Röntgenographische und neutronographische Konstitutionsermittlung anorganischer und organischer Verbindungen*

Von H. BÜRKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern

1. Beugung der Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, charakterisierbar durch Wellenlänge λ und Amplitude E . Die «Momentaufnahme» eines monochromatischen Röntgenstrahls gibt die bekannte Sinuskurve (siehe in Abb. 1), die den Verlauf der elektrischen Feldstärke längs des Strahls angibt. Ihr Scheitelwert ist die Amplitude E . Die Intensität, Leistung pro cm^2 Strahlquerschnitt, geht proportional zu E^2 . Eine oft gebrauchte Wellenlänge ist $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,54 \text{ \AA}$, nämlich die der CuK-Strahlung.

Bringen wir ein Elektron in den Röntgenstrahl, so beugt es diesen, d. h. es strahlt nun selbst allseitig Röntgenstrahlen aus, mit unveränderter Wellenlänge und Phase (oder besser mit einer immer gleichen Phasenverschiebung von 90°). Das Elektron schwingt eben in dem sinushaft wechselnden elektrischen Feld des Strahls mit und wird dadurch selbst zum Sender. Das gilt übrigens nicht nur für Röntgenstrahlen, sondern auch für andere elektromagnetische Wellen.

2. Beugungsinterferenzen an einem Molekül

Die in einem Atom gebundenen Elektronen beugen in gleicher Weise wie die freien. Nehmen wir ein Molekül, so interferieren die von den einzelnen Atomen ausgehenden Beugungswellen miteinander. Das hat zur Folge, daß die vom Molekül ausgehende Strahlung nicht mehr in allen Richtungen mehr oder weniger gleich intensiv ist, sondern daß vielmehr Maxima und Minima auftreten.

Wie sieht die Sache quantitativ aus? In Abb. 1 liegt ein CO-Molekül in einem von links her einfallenden Röntgenstrahl (= Primärstrahl). Wir möchten wissen, wie intensiv der Beugungsinterferenzstrahl (= Sekundärstrahl) in der gezeichneten Ablenkungsrichtung ist. Dazu müssen wir einfach die beiden Beugungswellen addieren. Die Summe rechts unten gibt die zu erwartende Amplitude F (den sogenannten *Strukturfaktor*) und damit die Intensität, natürlich in einem relativen Maß. C- und O-Welle sind in diesem Falle um 180° gegeneinander phasenverschoben und kompensieren sich beinahe. Der untere Strahl hat eben einen um eine halbe Wellenlänge längeren Weg als der obere. Wir würden in dieser Richtung ein Intensitätsminimum beobachten. Unter einem wesentlich größeren Ablenkungswinkel, wenn der

Wegunterschied gerade gleich der Wellenlänge wäre, hätten wir ein Maximum. Dazwischen gibt es alle Übergänge. – Die beiden Teilstrahlen darf man übrigens ruhig parallel zeichnen, denn sie müssen sich im Maßstab der Zeichnung erst in riesiger Entfernung schneiden, d. h. zur Interferenz kommen.

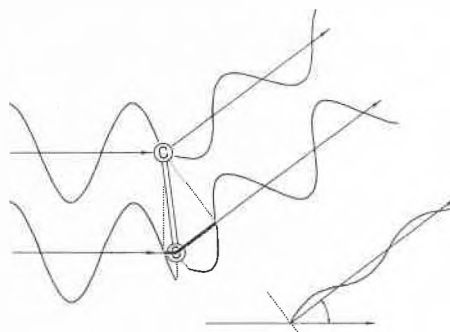


Abb. 1. Interferenz von Röntgenstrahlen nach Beugung an einem CO-Molekül. C- und O-Welle interferieren zur Summenwelle rechts unten

Mit Hilfe von Konstruktionen wie in Abb. 1 kann man leicht für jeden Ablenkungswinkel des Strahls und für irgendeine Orientierung des Moleküls die Intensität der Streustrahlung ermitteln, jedenfalls in Relativwerten. Man kann statt CO auch ein beliebig kompliziertes Molekül nehmen. Natürlich ist man viel rascher am Ziel, wenn man den geometrischen Tatbestand der Abb. 1 algebraisch formuliert und rechnet.

Umgekehrt wird man aus den für alle Richtungen gemessenen Intensitäten Geometrie und Orientierung eines unbekannten Moleküls herausrechnen können – allerdings mit wesentlich mehr Mühe und nicht so direkt. Damit kennen wir nun schon das Prinzip der röntgenographischen Strukturbestimmung.

Die Amplitude der O-Welle in Abb. 1 wurde etwa $8/6$ mal größer gewählt als die der C-Welle. Die Beugungsamplituden – sie werden als *Atomformfaktoren* f bezeichnet – nehmen eben verständlicherweise mit der Elektronenzahl zu. Durch Konvention wird das f eines einzelnen Elektrons gleich 1 gesetzt. Für punktförmige Atome würden die Atomformfaktoren damit gleich der Ordnungszahl. Der endlichen Ausdehnung der Elektronenhüllen wegen kommt es aber zu einer bereits inneratomaren Schwächung durch Interferenz. Die Atomformfaktoren sind so nur gerade für den ohne Ablenkung gebeugten Strahl gleich der Ordnungszahl, mit steigender Ablenkung werden sie kleiner. Man kann sie

* Vortrag, gehalten am 21. Oktober 1966 am 1. Schweizerischen Treffen für Chemie, ILMAC, Basel. – Mitteilung Nr. 173 der Abteilung für Kristallographie des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern.

aus dem radialen Elektronendichteverlauf der Atome berechnen und findet sie tabelliert.

Wenn die Atome des Moleküls nicht ruhen, sondern thermisch schwingen, werden ihre Beugungsamplituden nochmals kleiner. Die Atome sind dann eben nochmals weniger punktförmig, die inneratomare Interferenz wird noch ausgeprägter. Man berücksichtigt das durch Multiplikation des Atomformfaktors mit dem *Temperaturfaktor* f_T . f_T ist stets kleiner als 1 und kann aus dem mittleren Amplitudenquadrat u^2 der thermischen Schwingung berechnet werden:

$$f_T = e^{-8\pi^2(\sin^2\vartheta)u^2/\lambda^2}$$

(ϑ = halber Ablenkungswinkel, λ = Wellenlänge). Die Ablenkungen u der Atome von ihren Ruhelagen sind von der Größenordnung 0,1 bis 0,2 Å. In erster Näherung sind diese mechanischen Schwingungen in allen Richtungen gleich stark (isotroper Temperaturfaktor). Genau genommen bekommt man aber nicht eine Kugel, sondern ein Ellipsoid, wenn man u für jede Raumrichtung von der Atommitte aus abträgt (anisotroper Temperaturfaktor). Zum Berechnen von f_T müßte man aus dem Ellipsoid das u in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und abgelenktem Strahl nehmen.

Das Streuvermögen bereits des einzelnen Elektrons ist nicht in allen Richtungen gleich, es hat ein Minimum bei 90° Ablenkung. Wollte man aus der Amplitude F der Summenwelle von Abb. 1 rechts unten, also aus dem Strukturfaktor, relative Intensitäten I (gemessen in immer demselben Abstand vom Molekül) berechnen, so müßte man noch eine entsprechende Korrektur anbringen, den Polarisationsfaktor:

$$I = (1 + \cos^2 2\vartheta) \cdot F^2.$$

Natürlich kann man an einem einzelnen Molekül nichts messen. Nimmt man ein Gas, so hat man Moleküle in allen möglichen Lagen, und man würde eigentlich wieder

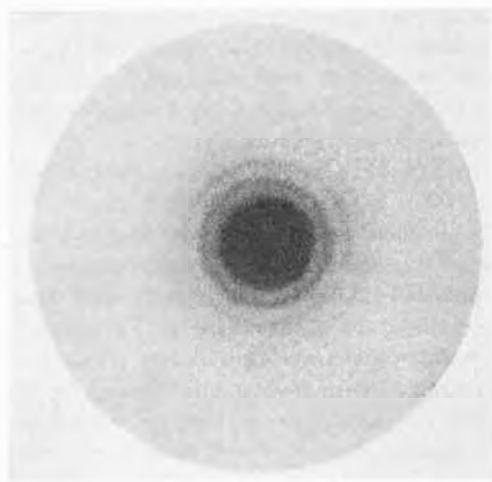


Abb. 2. Elektronenbeugung an CCl_4 -Gas (aus H. A. STUART, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer 1952)

eine gleichmäßig verteilte Streustrahlung erwarten. Wie Rechnung und Versuch zeigen, ist dem aber nicht so, siehe Abb. 2. Es handelt sich zwar bei dieser Aufnahme nicht um Röntgenbeugung, sondern um Elektronenbeugung, also die Beugung von Materiewellen. Am Prinzip ändert das nichts. Beim zugehörigen Versuch querte ein dünner CCl_4 -Gasstrahl einen dünnen Elektronenstrahl. Das kleine durchstrahlte Gasvolumen gab auf dem dahinter senkrecht zum Elektronenstrahl aufgestellten Film diese Beugungsringe. Aus einer solchen Aufnahme wurde der C-Cl-Abstand des tetraedrischen CCl_4 -Moleküls zu $1,769 \pm 0,005$ Å errechnet.

3. Beugungsinterferenzen an einem Kristall

Viel öfters als Gase benutzt man zur Strukturbestimmung Kristalle. Ersetzt man das durchstrahlte Gasvolumen des Versuchs zu Abb. 2 durch einen Kristall, so bekommt man eine Aufnahme der Art von Abb. 3.

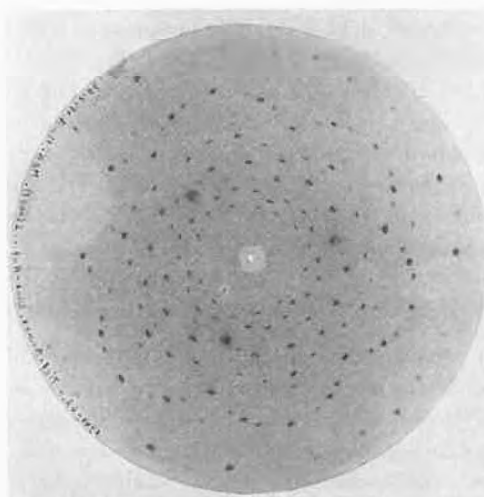


Abb. 3. Laue-Aufnahme von Quarz. Senkrecht zur Längsachse eines Quarzkristalls wurde eine dünne Scheibe herausgeschnitten und senkrecht durchstrahlt (Aufnahme: W. NOWACKI, 1944)

Hier handelt es sich nun um Röntgenbeugung, und zwar um eine Laue-Aufnahme. (Bei einer solchen ist im Gegensatz zu allen andern Aufnahmetechniken das kontinuierliche Spektrum des Röntgenstrahls wirksam, nicht nur eine einzelne Linie.) Die Maxima sind nun nicht mehr diffuse Ringe, sondern scharfe Flecken (sogenannte Reflexe), und dazwischen ist überhaupt nichts. Die Interferenz läßt offenbar nur in wenigen Richtungen etwas übrig.

Die Schärfe der Erscheinung hängt direkt mit dem Wesen der Kristalle zusammen, und das ist ihre periodische Struktur. Ein Kristall ist nach dem gleichen Prinzip aufgebaut wie eine Tapete; ein Muster ist endlos oft aneinandergesetzt, bloß räumlich statt flächenhaft. Das Muster ist enthalten in der sogenannten Elementarzelle. Interferenzstrahlen haben wir nun nur in jenen

Richtungen, in denen alle diese gleichen Elementarzellen eines Kristallbereichs genau zusammenwirken, also keine Phasenverschiebungen gegeneinander ergeben.

Aus der Forderung nach phasenverschiebungsfreier Interferenz aller Elementarzellbeiträge lassen sich leicht zwei Bedingungen für die möglichen Ablenkungsrichtungen ableiten:

1. Der Röntgenstrahl wird an den sogenannten Netzebenen des Kristalls reflektiert. Netzebenen sind gewissermaßen potentielle Kristallflächen. Kristallflächen, z. B. die acht Oktaederflächen eines Alaunkristalls, verlaufen immer parallel zu Netzebenen.

2. Im Gegensatz zur Reflektion des Lichts an einem Spiegel können nur ganz bestimmte Reflektionswinkel vorkommen. Für diese gilt die Braggsche Beziehung:

$$\sin \vartheta = n \lambda / 2d.$$

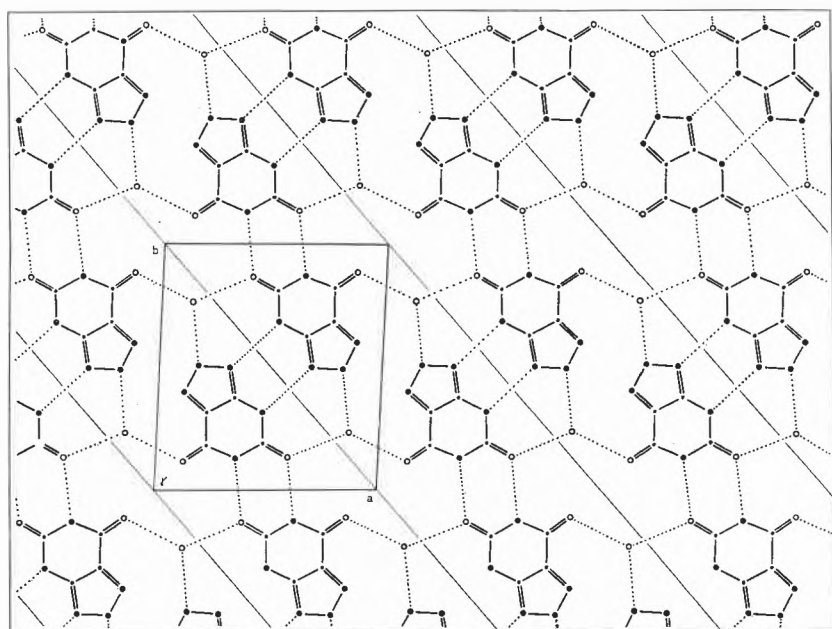
ϑ ist der Winkel zwischen einfallendem bzw. reflektiertem Strahl und Netzebene, der Ablenkungswinkel ist also 2ϑ . n ist eine kleinere ganze Zahl, λ die Wellenlänge. d ist der sogenannte Netzebenenabstand. Jeder Kristall hat viele Sorten von Netzebenen, entsprechend viele ungleiche Netzebenenabstände d , und daher viele Möglichkeiten der Reflektion.

Die Braggsche Gleichung gibt uns also alle bei gegebenem Kristall und gegebener Wellenlänge möglichen Reflektionsrichtungen an. Sie hängen einzig von den

Zum Rückwärtsermitteln dieser Intensitäten aus den Atomlagen kann man genau, aber auch genau gleich vorgehen wie beim einzelnen CO-Molekül der Abb. 1, sei es graphisch oder rechnerisch. (Es kommen einzig beim Berechnen der Intensität I aus der Summenamplitude F = Strukturfaktor zum Polarisationsfaktor noch zwei weitere einfache Korrekturen, der Lorentz- und der Rotationsfaktor.) Man hat bloß das CO durch eine einzige Elementarzelle zu ersetzen. Diese umfaßt ja eine molekülhaft feststehende Atomgruppe. Die andern sagen wir 10^{15} Elementarzellen erhöhen bloß die für eine einzelne Zelle berechnete Intensität* auf das 10^{15} fache (da sie ja alle in Phase sein müssen), und das für alle Reflexe gleich. An den relativen Intensitäten ändert das nichts – und nur solche liefert der Versuch, bezogen auf z. B. die des intensivsten Reflexes = 100. – Wie man umgekehrt aus den beobachteten Intensitäten zu den Atomlagen gelangt, wird in Abschnitt 6 gesagt werden.

4. Wesen der Kristalle

Als Beispiel für den Aufbau der Kristalle wurde in Abb. 4 ein Bild der Kristallstruktur von Xanthazol-Monohydrat (W. NOWACKI und H. BÜRKI)¹ gezeichnet. Xanthazol ist eine purinähnliche Verbindung, nämlich Xanthin mit 3 statt 2N im Fünfering. Es hat eine



Xanthazol H_2O

• C • N ○ O ... H-Bindung

Abb. 4. Kristallstruktur von Xanthazol-Monohydrat. Die H wurden nicht eingezeichnet. Das dick umrandete Parallelogramm gibt die Elementarzelle an. Dünne Linien: Spuren der Netzebenenschar mit den Indizes (110)

Abmessungen der Elementarzelle ab, denn aus diesen kann man die d -Werte berechnen (siehe Abb. 5). Die sehr unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Reflexe dagegen ergeben sich aus der Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle, aus den Phasenbeziehungen und Amplituden der Beugungswellen dieser Atome.

* Eigentlich würde man erwarten, daß dies für die Amplitude gilt, nicht für die Intensität – nämlich dann, wenn der ganze Kristall als Riesenmolekül in die Rechnung eingesetzt wird. Ihrer Größe wegen tragen aber die Kristalle nicht als Ganzes, sondern nur bereichsweise zur Intensität in Phase bei. Das führt beim genauen Durchrechnen dazu, daß die Gesamtintensität dem Kristallvolumen proportional ist, und nicht die Gesamtamplitude.

¹ W. NOWACKI und H. BÜRKI, Z. Kristallogr. 106 (1955) 339.

Schichtstruktur; Schichten wie die gezeichnete sind im Kristall parallelverschoben aufeinandergestapelt.

In den drei Verbandsformstufen Molekül, Schicht und Kristall des Xanthazols sind der Reihe nach drei der fünf Arten chemischer Bindung, die es gibt, wirksam: Kovalente Kräfte binden die Atome zum Xanthazolmolekül, Wasserstoffbindungen halten die Moleküle samt Kristallwasser zur Schicht zusammen und Van-der-Waals-Kräfte binden die Schichten zum Kristall. – Die durch ein Netz von Wasserstoffbindungen zusammengehaltene Einzelschicht kann man auch als zweidimensionalen Kristall betrachten.

Das Muster der Struktur, die *Elementarzelle*, wurde links in der Zeichnung umrandet. Die Elementarzelle wäre zweidimensional gerade dieses Parallelogramm, mit den beiden Kantenlängen a , b und dem Winkel γ zwischen den Kanten. Räumlich, im Kristall, ist sie der entsprechende Körper, ein Parallelepipiped (Abb. 5); die dritte Kante c würde in Abb. 4 schiefwinklig zur Papierebene nach oben weisen, zum entsprechenden Punkt der nächsten Schicht. – Mit gleichem Recht könnte man die Elementarzelle auch anders in die Struktur legen, z. B. b der eingezeichneten Netzebene (110) parallel wählen.

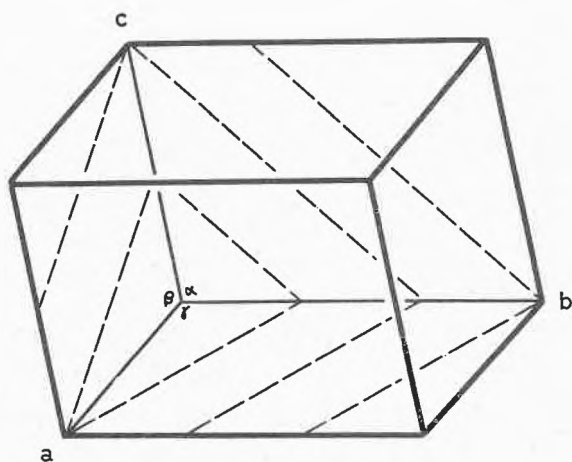


Abb. 5. Elementarzelle. Gestrichelt: Parallelschar der Netzebenen mit den Indizes (132)

Die drei Kantenlängen und drei Kantenwinkel der Elementarzelle heißen *Gitterkonstanten*. Für Xanthazol haben sie folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 9,67 \text{ \AA} & \alpha = 100^\circ 52' \\ b = 10,71 \text{ \AA} & \beta = 141^\circ 54' \\ c = 5,24 \text{ \AA} & \gamma = 87^\circ 01' \end{array}$$

Oft sind symmetrieeingetragene zwei oder drei Kanten gleich lang, zwei oder drei Winkel 90° . Das Parallelepipiped wird so im Grenzfall zum Würfel, nämlich bei den kubischen Kristallen. Diese brauchen nur noch eine Gitterkonstante, die Kantenlänge a . Xanthazol ist das andere Extrem, nämlich triklin, und braucht alle sechs Bestimmungsstücke.

Man könnte die Elementarzelle ebensogut parallelverschoben einzeichnen, z. B. so, daß die Ecken auf eines der beiden Kristallwasser des Musters zu liegen kämen. Die ganze 24atomige Struktur ist eigentlich aus 24 parallelverschoben ineinandergestellten Elementarzellen aufgebaut; man kann auch sagen, aus 24 ineinandergestellten Raumgittern, wenn man nicht nur an eine Zelle denkt, sondern an den ganzen Kristall.

Jede Sorte von *Netzebenen* ist eine Parallelschar gleichartiger äquidistanter Flächen. In Abb. 4 wurden die Spuren einer solchen Schar eingezeichnet. Das d der Bragg'schen Gleichung ist der senkrechte Abstand der Ebenen. – Die Lage der Netzebenen in der Elementarzelle wird durch drei reziproke Koordinaten angegeben, die *Indizes hkl* (Abb. 5).

Wie die Elementarzellen könnte man auch die Netzebenen parallelverschieben, so daß sie z. B. durch das Kristallwasser verliefen. Es lägen dann alle diese Kristallwasser des ganzen Kristalls auf den Ebenen dieser Schar. Alle Atome der 24 Sorten des Kristalls liegen so auf 24 parallelen Ebenensorten zwischen den eingezeichneten Netzebenen.

Meist weisen die Kristalle irgendwelche *Symmetrie* auf. Die beiden Moleküle in der Xanthazol-Elementarzelle z. B. sind zentrisch zueinander gelegen. Das zugehörige Symmetriezentrum gilt aber nicht nur für dieses Molekülpaar, sondern für die ganze Umgebung, wie man auf Abb. 4 sieht, für den ganzen Kristall. Auch die äußere Form und alle Eigenschaften des Kristalls müssen zentrosymmetrisch sein.

Außer dem Symmetriezentrum sind in Kristallen noch über ein Dutzend weitere Symmetrieelemente möglich, nämlich Spiegelebene, Gleitspiegelebene sowie verschiedene Dreh-, Schraubungs- und Dreheinversionsachsen. Man kann diese auf genau 219 Arten kombinieren, den 219 Raumsymmetriegruppen. Gegen 90% davon wurden bisher schon in Kristallen realisiert vorgefunden (W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER²).

5. Experimentelles

Wir haben nun also einen kristallinen Stoff und möchten davon die sechs Gitterkonstanten der Elementarzelle wissen, dann aber vor allem die Anordnung der Atome in dieser Zelle. Hierzu müssen wir auch die Raumgruppensymmetrie kennen.

Für die Gitterkonstanten brauchen wir die Reflexionswinkel einiger, für die Atomlagen die Intensitäten aller Reflexe.

Laue-Aufnahmen (Abb. 3) werden zur Strukturbestimmung nicht gebraucht, vielmehr meist sogenannte Weissenberg-Aufnahmen. Neuerdings mißt man die Intensitäten auch immer mehr mit einem Zählrohr.

Die Kristalle müssen sehr klein sein, Durchmesser 0,1 bis 0,2 mm. Dies der starken Absorption der Röntgen-

² W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER, im Druck.

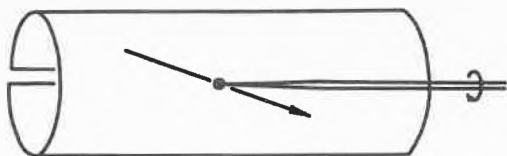


Abb. 6. Versuchsanordnung für Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen. Der Durchmesser des Filmrohres ist 57 mm

strahlen wegen, die sich leider auf die einzelnen Reflexe ungleich stark auswirkt. Wenn möglich schleifen wir die Kristalle zu Kugeln (durch Herumblasen in einer schmirgelpapiergefüllten Büchse), weil sich dann die immer noch vorhandenen Absorptionsfehler rechnerisch leicht beheben lassen.

Das Kriställchen wird auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und so in einem Röntgenstrahl von etwa 1 mm^2 Querschnitt rotiert. Hätten wir nun Röntgenaugen, so würden wir es bald in dieser, bald in jener Richtung vom Kristall aus kurz aufblitzen sehen, nämlich immer dann, wenn gerade eine Netzebene durch ihren Reflexionswinkel dreht. Um die Reflexe photographisch aufzunehmen, legt man einen Film in einer zylindrischen Kassette rohrförmig um den Kristall, wobei Drehachse des Kristalls und Filmachse zusammenfallen (Abb. 6). Das gibt nach vielleicht zwei Stunden Belichtung eine *Drehaufnahme* (Abb. 7). Die Reflexe sind auffällig in Geraden angeordnet, den sogenannten Schichtlinien.

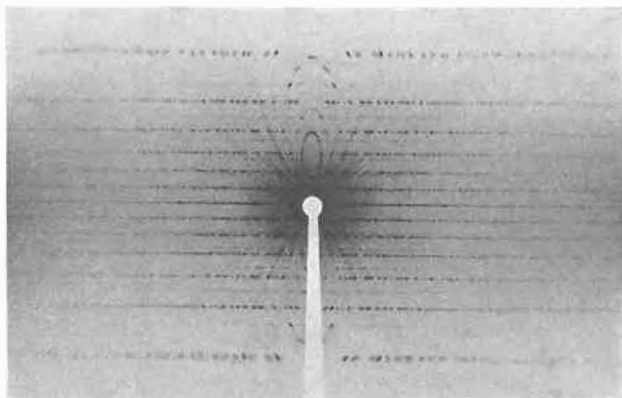


Abb. 7. Drehaufnahme von Erythralin-Hydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$. Der Kristall wurde um die Elementarzellecke c gedreht. Der Film war um die Senkrechte dieser Photo eingerollt (Aufnahme: G. BONSMA, 1954)

Für eine *Weissenberg-Aufnahme* geht man gleich vor wie für eine *Drehaufnahme*, tut aber zusätzlich noch zweierlei: Erstens blendet man alle Schichtlinien bis auf eine ab. Zweitens bewegt man während der Aufnahme den Film achsenparallel hin und her, und zwar gekoppelt mit der Kristalldrehung. Belichtungszeit z. B. 24 Stunden. Die Weissenberg-Aufnahme (Abb. 8) hat zwei Vorteile gegenüber der Drehaufnahme: Die Reflexe fallen nie zusammen, und sie lassen sich leichter indizieren, d. h. ihren Netzebenen zuordnen. Die Reflex-

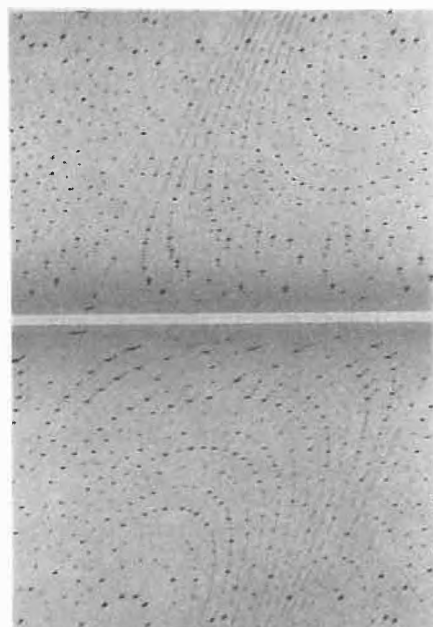


Abb. 8. Weissenberg-Aufnahme von Galenobismutit, PbBi_2S_4 , erste Schichtlinie, gedreht um c . Der Film war um die Waagrechte dieser Photo eingerollt. Die Projektion aller Reflexe auf die Senkrechte entspricht der ersten Schichtlinie der entsprechenden Drehaufnahme (Aufnahme: Y. JITAKA)

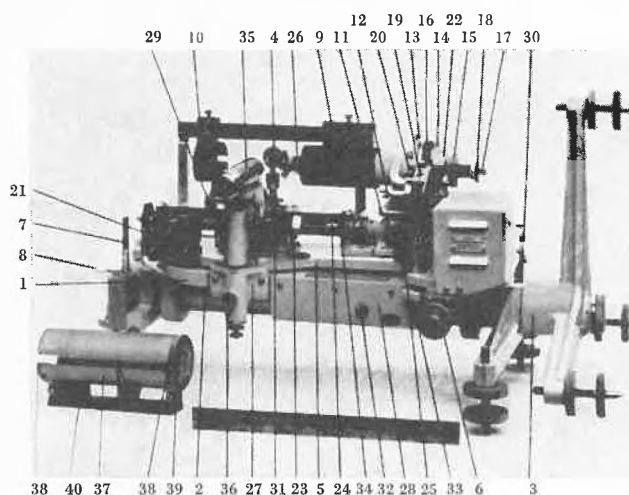


Abb. 9. Weissenberg-Goniometer. Durch das Röhrchen bei 4 kommt der Röntgenstrahl. Der Kristall ist auf dem Goniometerkopf 26 montiert. Die Drehachse verläuft in der Richtung 26-17. Mit den Rohren 10 und 9 werden bei Weissenberg-Aufnahmen die Schichtlinien bis auf eine abgedeckt. Bei 37 steht die herausgenommene Kassette

intensitäten auf dem Film werden entweder durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala geschätzt (Fehler $\pm 20\%$), oder aber mit einem Photometer gemessen (Fehler $\pm 10\%$). Abb. 9 zeigt ein Weissenberg-Gerät.

Zum direkten Messen der Strahlintensitäten mit einem Zählrohr (Fehler $\pm 5\%$) dient das *Einkristalldiffraktometer*. Vor der Messung muß man sich auf einer Rechenmaschine berechnen: erstens, welche Reflexe überhaupt auftreten können, und dann zweitens für jeden derselben die Kristalldrehlage, bei der er entsteht, und den Ort, an

den das Zählrohr hingebraucht werden muß, um ihn zu messen. Diese zwei und noch ein paar weitere Angaben locht die Rechenmaschine auf einen Papierstreifen, der dann das Diffraktometer zum automatischen Messen aller Intensitäten steuert. Das Diffraktometer seinerseits locht wieder alle Meßergebnisse ab. Man kann mit diesem Streifen direkt auf eine Rechenmaschine gehen und die Strukturanalyse beginnen.

6. Gang der Strukturbestimmung

Den größten Teil der Zeit braucht man für die den Aufnahmen folgende eigentliche Strukturbestimmung. Für die Rechenarbeit ist man dabei unbedingt auf Rechenmaschinen angewiesen.

Die Gitterkonstanten lassen sich aus den Reflektionswinkeln (über die Netzebenenabstände d der Bragg'schen Gleichung, siehe Abb. 5) leicht und sehr genau berechnen.

Aus den Gitterkonstanten läßt sich das Volumen der Elementarzelle ermitteln, und daraus wieder ihr Gewicht, wenn man noch das spezifische Gewicht des untersuchten Stoffes bestimmt hat. Teilt man dieses Zellgewicht durch das Molekülgewicht bzw. Formelgewicht, so bekommt man Z , die Anzahl der Moleküle bzw. Formel-einheiten in der Elementarzelle. (Auf diese Weise kann man übrigens umgekehrt röntgenographisch sehr genaue Molekulargewichte bestimmen.)

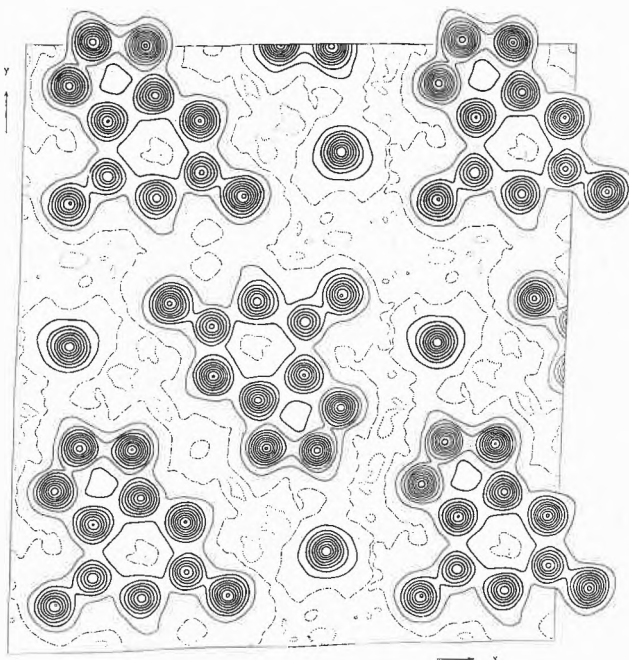


Abb. 10. Fourier-Schnitt durch die Schichtebene $z = 0$ von Xanthazol-Monohydrat. Es wurde etwas mehr als eine Elementarzelle gezeichnet. Die Kurven verbinden Orte gleicher Elektronendichte. Die H erscheinen nur als geringe Ausbuchtungen. Die Elektronendichte beträgt im untersten ausgezogenen Niveau $1,16 \text{ e}/\text{\AA}^3$, im zweituntersten $1,77 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und nimmt von da an pro Intervall um $1,23 \text{ e}/\text{\AA}^3$ zu. Da die Moleküle um $3,4^\circ$ aus der Schichtebene gekippt sind, werden nicht alle Atome genau durch die Mitte geschnitten

In der Mehrzahl der Fälle ergibt sich aus den Röntgenaufnahmen, eventuell unter Berücksichtigung der äußeren Symmetrie der Kristalle und des piezoelektrischen Effekts (läßt auf Polarität schließen), auch die Raumgruppensymmetrie eindeutig.

Die Hauptarbeit und Hauptschwierigkeit gibt die eigentliche Strukturbestimmung: Herausfinden der Koordinaten aller Atome in der Elementarzelle, ausgehend von den beobachteten Reflexintensitäten. In der umgekehrten Richtung (Berechnen der Intensitäten für gegebene Atomlagen) geht es leicht, wie wir gesehen haben.

Was man zuerst berechnet, sind nicht direkt die Koordinaten der Atome, sondern es ist der Verlauf der Elektronendichte in der Elementarzelle. Man tut dies mit einer sogenannten *Fourier-Synthese*, deren Ergebnis Abb. 10 illustriert. Die Maxima der Elektronendichte ergeben die gesuchten Koordinaten. Für den Schnitt von Abb. 10 hat man sich die Elektronendichte für einen Raster von $60 \cdot 60 = 3600$ Punkten ausgerechnet und in diesen Raster die Kurven von Hand hineininterpoliert. Natürlich muß man mehrere solche Schnitte durch die Elementarzelle rechnen – vielleicht ebenfalls 60 –, besonders wenn die Atome nicht so schön in einer Schicht liegen.

Die Berechnung für einen einzelnen Punkt xyz erfolgt nach der Formel

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \cos [360^\circ (hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

ρ_{xyz} = Elektronendichte, in Anzahl Elektronen pro $\text{\AA}^3$, am Punkt xyz der Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

F_{hkl} = Relatives Maß der Amplitude (aus der beobachteten Intensität) des an der Netzebene hkl reflektierten Röntgenstrahls in Elektronen. Die Maßeinheit ist so gewählt, daß $F = 1$ würde, wenn nichts als ein ruhendes Elektron in der Elementarzelle wäre

hkl = Indizes der reflektierenden Netzebene, d. h. die Reziprokwerte der Koordinaten der nullpunktnächsten Netzebene der Parallelschar (siehe Abb. 5), in Bruchteilen der Kantenlängen abc

xyz = Koordinaten eines Punktes im Koordinatensystem der Elementarzelle, in Bruchteilen der Kantenlängen abc

α_{hkl} = Phasenwinkel des Reflexes hkl , gibt die Phasenverschiebung der Beugungswelle gegenüber einer nur am Zellnullpunkt reflektierten Welle an

Man muß also für jeden der im Falle des Xanthazols 1300 Reflexe den Ausdruck hinter dem Summenzeichen berechnen und dann alle 1300 zusammenzählen. Das gibt die Elektronendichte für einen der 3600 Punkte xy eines Schnittes. Eine IBM 7090 rechnet den ganzen Schnitt gleichwohl in wenigen Sekunden aus. Die Formel wird dazu allerdings noch zeitsparend umgeformt.

Die Wirkungsweise der Fourier-Formel ergibt sich aus dem folgenden. Will man nach dem Prinzip der Abb. 1 rückwärts für eine gegebene Struktur die Amplitude F_{hkl} eines bestimmten Reflexes ermitteln, so zeichnet man von jedem Atom der Elementarzelle aus eine Cosinuswelle in Richtung der betreffenden Netzebenenormalen (Abb. 4), Wellenlänge = Netzebenenabstand d (oder

1 ntel davon; für n siehe Braggsche Gleichung), Amplitude = Streuvermögen $f \cdot f_T$ des Atoms. Die Summe aller dieser Wellen gibt eine neue Cosinuswelle mit gleicher Wellenlänge, und das ist die gesuchte Interferenzwelle mit der Amplitude F_{hkl} und der Phasenverschiebung α_{hkl} gegen die Netzebene. Algebraisch sieht das so aus:

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= \sum_j (f \cdot f_T)_j \cdot \cos [360^\circ (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ B_{hkl} &= \sum_j (f \cdot f_T)_j \cdot \sin [360^\circ (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ F_{hkl}^2 &= A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \\ \operatorname{tg} \alpha_{hkl} &= B_{hkl} / A_{hkl} \end{aligned}$$

x_j, y_j, z_j sind die Koordinaten des Atoms Nr. j in der Elementarzelle.

Der angegebene Konstruktionsgang ergibt sich daraus, daß der Gangunterschied von an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen gerade 1 Wellenlänge (oder ein ganzzahliges Vielfaches davon) sein muß – auf den Netzebenen liegen immer strukturell gleichwertige Atome und diese müssen sich maximal verstärken. Liegt nun ein Atom nicht auf den Netzebenen, sondern in z.B. $\frac{1}{4}$ Netzebenenabstand dazwischen, so hat seine Beugungswelle eben nur $\frac{1}{4} \lambda$ Gangunterschied gegen die Welle von der benachbarten Netzebene. Dieser Situation wird die angegebene Konstruktion gerecht.

Die Interferenzwelle ist also gleichwertig mit im Falle des Xanthazols 24 Teilwellen, wovon jede ihren Scheitelwert in dem Atom hat, von welchem sie ausging. Die Fourier-Formel addiert nun diese Interferenzwellen Reflex um Reflex (als ebene Wellen, mit der Wellenfront parallel zur Netzebene). Während sich im leeren Bereich zwischen den Atomen Wellenberge und Wellentäler mit der Zeit statistisch ausgleichen, bildet sich am Ort eines Atoms nach und nach ein Maximum heraus, denn mit jeder Interferenzwelle wird eine Teilwelle mit Scheitelwert am Ort des Atoms hinzuaddiert.

Zurück zur Anwendung der Formel. Einen Haken hat die Sache: Der Phasenwinkel α ist im Gegensatz zu allen andern Größen experimentell nicht bestimmbar; er muß vielmehr durch allerhand Kniffe und Schliche rechnerisch ermittelt werden. Der Phasenwinkel α ist recht eigentlich das Problem des Röntgenkristallographen. Wären die Phasenwinkel experimentell zugänglich – gleich wie es die Amplituden F sind –, so würde die Strukturbestimmung mehr oder weniger zur Routinearbeit, man könnte sie sogar automatisieren. Wir hätten nur noch etwa Gitterkonstanten und Raumgruppe zu bestimmen, einen guten Kristall in einer umfangreichen Apparatur zu montieren, auf den Knopf zu drücken und könnten nach einer bis zwei Wochen die Struktur fertig gedruckt und gezeichnet abholen gehen.

Kennt man die Struktur, so kann man die Phasenwinkel ebenso leicht berechnen wie die Amplituden. Die Strukturbestimmung ist stets ein Näherungsverfahren. Man geht aus von einer Näherungsstruktur, in der noch einige Atome fehlen mögen, andere nur ungenau lokalisiert

sind. Damit berechnet man Phasenwinkel. Diese schlechten Phasenwinkel, zusammen mit den guten, nämlich beobachteten F , geben eine erste Fourier-Synthese. Diese gibt nun schon bessere Atomlagen, damit bessere Phasen, usw.

Zuletzt wird statt der Fourier-Synthesen ein Kleinst-Quadrat-Verfahren eingesetzt. Es liefert direkt die an den Koordinaten und Temperaturfaktoren anzubringenden Korrekturen. Diese sind so bemessen, daß die Summe der quadrierten Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Amplituden F aller Reflexe ein Minimum wird. Auch dieses Verfahren arbeitet näherungsweise, muß also mehrmals wiederholt werden.

Haben die Kristalle ein Symmetriezentrum, so vereinfacht sich das Phasenproblem sehr: α kann dann nur 0° oder 180° sein, was einfach positives oder negatives F in der Formel bedeutet. 60% der organischen und 80% der anorganischen untersuchten Verbindungen sind zentrosymmetrisch (W. NOWACKI, T. MATSUMOTO und A. EDENHARTER)².

Wie kommt man nun aber zur ersten Näherungsstruktur, zu ersten Phasenwinkeln? Es gibt verschiedene Verfahren.

a) Interpretation der Patterson-Synthese

Meist rechnet man sich zuerst eine sogenannte Patterson-Synthese aus:

$$p_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos [360^\circ (hx + ky + lz)].$$

Die Patterson-Funktion enthält also nur experimentell bestimmbare Größen, keine Phasenwinkel. Im übrigen geht alles gleich wie bei der Fourier-Synthese: Man rechnet sich die Patterson-Funktion p_{xyz} (Dimension: Elektronen im Quadrat pro $\text{\AA}^3$) für ein Raster von Punkten xyz aus und füllt dann die Elementarzelle mit Kurven gleichen p -Wertes.

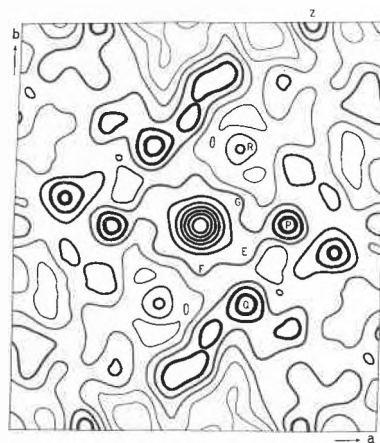


Abb. 11. Patterson-Schnitt durch $z=0$ von Xanthazol-Monohydrat. Der Koordinatennullpunkt ist in der Mitte der Zeichnung. Intervall der Kurven $24,2 \text{ e}^2/\text{\AA}^3$, höchstes Niveau (z.B. in Q) $217 \text{ e}^2/\text{\AA}^3$. Im Nullpunktmaximum ist das Intervall größer

Abb.11 zeigt den dem Fourier-Schnitt von Abb.10 entsprechenden Patterson-Schnitt von Xanthazol. Wie erklärt sich dieses wirre Bild? Man bekäme es, wenn man den Fourier-Schnitt 24mal parallelverschoben aufeinanderphotographieren würde, derart, daß bei jeder Photo ein anderes der 24 Atome der Elementarzelle in den Zellnullpunkt zu liegen käme. Belichtungszeit jeweils proportional zur Elektronenzahl gerade dieses Atoms. Mit jeder Photo kämen so 23 neue Maxima in die Patterson-Zelle, macht im ganzen $24 \cdot 23$ Stück, die sich meist hoffnungslos überlappen. (Genau genommen müßte man kontinuierlich vorgehen, statt der Reihe nach alle Atome der Reihe nach alle kleinen Volumen dV in den Nullpunkt nehmen, Belichtungszeit proportional zur Elektronendichte.)

Man kann es auch so sagen: Jedes denkbare Atompaar der Struktur, $\frac{1}{2} \cdot 24 \cdot 23$ Paare im Xanthazol, wird so parallelverschoben, daß der eine Partner des Paares in den Zellnullpunkt kommt. Am Ort des andern tritt dann in der Patterson-Zelle ein Maximum auf, Höhe proportional dem Produkt der Elektronenzahlen der beiden. (Auch hier sind es genauer alle Paare von kleinen Volumenteilen dV der Elementarzelle und Produkte der betreffenden Elektronendichten.)

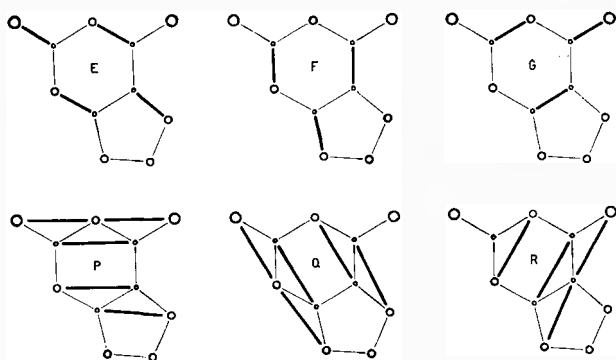


Abb. 12. Zwischenatomare Vektoren im Xanthazolmolekül

In Abb.12 sind einige innermolekulare Atompaare (Vektoren) im Xanthazol-Molekül eingezeichnet. Trägt man alle diese Vektoren vom selben Punkt aus ab, so bilden sie ein kleines (*EFG*) und ein großes Sechseck (*PQR*), 30° gegeneinander verdreht. Die beiden Sechsecke findet man in der Tat im Patterson-Schnitt von Abb.11, das innere mit dem Maximum am Nullpunkt zusammenfließend. Die Maxima heben sich sehr gut ab, weil an jedem mehrere parallele Vektoren beteiligt sind. Durch Abzählen in Abb.12 findet man, daß im innern Sechseck das Maximum *E* stärker sein muß als die beiden andern, im äußern *R* (senkrecht zu *E*!) schwächer als die beiden andern. Auch das sieht man in Abb.11.

Das Doppelsechseck des Patterson-Schnittes läßt so für die Orientierung eines jeden der zwei Xanthazol-Moleküle in der Elementarzelle nur noch vier Möglich-

keiten offen. (Die 180° um die *R*- oder *E*-Vektoren oder um beide nacheinander gedrehten Moleküle der Abb.12 gäben nämlich dasselbe Bild.)

In jedem Fall sind die Pyrimidin-Sechseringe der beiden Moleküle parallel und ergeben damit u. a. sechs parallele zwischenmolekulare Vektoren, die dem Vektor Ringmitte-Ringmitte entsprechen. Das zugehörige starke Maximum der Patterson kann nur *Z* in Abb.11 sein, denn in allen andern Fällen würden sich die Moleküle überlappen, wie Modelle zeigten. Setzt man also die Ringmitte des einen Moleküls in den Nullpunkt der Patterson, so muß die andere in *Z* sein. Damit sind die Koordinaten der Ringmitten bestimmt, denn man kann im Prinzip den Nullpunkt der Elementarzelle willkürlich z. B. mitten zwischen die zwei Ringe legen.

Die vier Möglichkeiten der Orientierung pro Molekül lassen noch 16 Möglichkeiten für die ganze Struktur. 12 davon bilden 6 enantiomorphe Paare, bleiben 10 verschiedene Strukturen. 7 davon ließen sich mit Modellen wegen Überlappung ausschließen. Die 3 bleibenden wurden als Näherungsstrukturen zum Berechnen von Phasenwinkeln und Fourier-Synthesen eingesetzt. Eine davon geriet entschieden besser als die zwei andern und zeigte vor allem auch das bisher vernachlässigte Kristallwasser. Sie wurde als die richtige akzeptiert.

b) Die Schweratommethode

Die Methode des schweren Atoms geht bei Kristallen, die neben vielen leichten ein oder wenige schwere Atome enthalten. Die Lage dieser schweren Atome kann aus der Patterson-Synthese leicht ermittelt werden. Die Struktur aus nur den schweren Atomen dient dann als Näherungsstruktur zum Berechnen von Phasenwinkeln. Das geht, weil dank dem hohen Streuvermögen der schweren Atome Amplituden und Phasen in großen Zügen durch sie bestimmt werden.

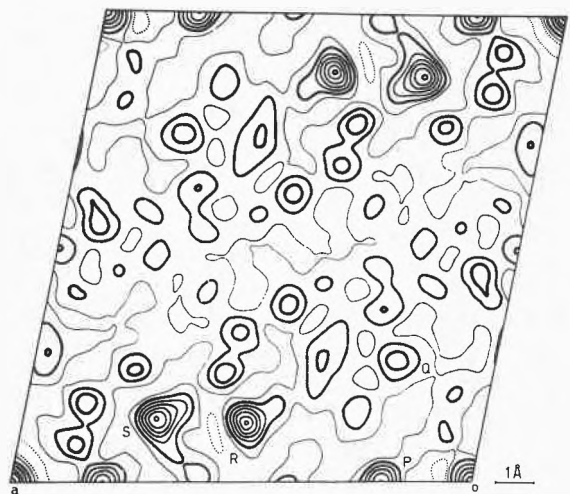


Abb. 13. Patterson-Projektion parallel zur Zellkante *b* (senkrecht zur Zeichenebene) von 7α -Bromcholesteryl bromid

Abb. 13 zeigt die Patterson-Projektion von 7-Bromcholesteryl bromid (H. BÜRKI und W. NOWACKI³). Brom ist hier schweres Atom. Die wenigen Maxima von Vektoren Br-Br heben sich im allgemeinen gut vom Untergrund der zahlreichen schwächeren Br-C und C-C ab (Höhe proportional dem Produkt der Elektronenzahlen!).

Es sind 2 Moleküle Sterin in der Elementarzelle, also 4 Br-Atome, gibt $\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 3 = 6$ mögliche Paare. Jedes Paar AB gibt zwei zentrisch zum Nullpunkt der Patterson gelegene Maxima, nämlich A von B aus gesehen und B von A aus gesehen (obere und untere Hälfte von Abb. 13). Die Projektion zeigt statt sechs nur vier verschiedene Maximumsorten, P, Q, R und S, da in der Projektion bei R und S symmetriebedingt je zwei zusammenfallen. Wenn man es sich unter Berücksichtigen der Raumgruppensymmetrie überlegt, kommt man leicht auf die gesuchten Br-Koordinaten.

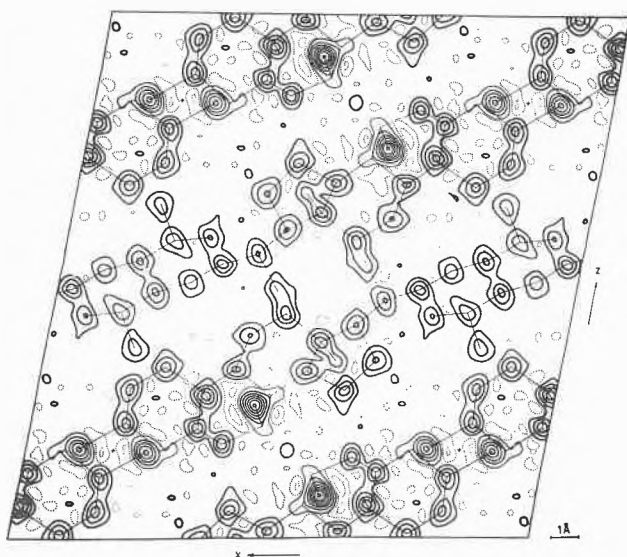


Abb. 14. Fourier-Projektion parallel *b* von 7α-Bromcholesterylchlorid. Es wurde etwas mehr als die Elementarzelle gezeichnet. Berechnet mit 333 Reflexen, Vorzeichen für 316 davon mit der Schweratommethode, für den Rest mit der Methode des isomorphen Ersatzes

Abb. 14 zeigt die mit Halogen-Phasenwinkeln α und experimentellen Amplituden F berechnete Fourier-Projektion, diesmal von 7-Bromcholesterylchlorid, das dieselbe Struktur hat wie das Bromid, also mit ihm isotyp ist. Abb. 15 zeigt ein räumliches Modell der Struktur, das mit den Koordinaten aus der Projektion Abb. 14 unter Annahme normaler Bindungslängen (z. B. C-C = 1,54 Å) konstruiert wurde.

Mit dieser Strukturbestimmung sollte eigentlich nur die Epimerie an C₇ abgeklärt werden, d. h. entschieden werden, ob das Br dort nach oben oder nach unten

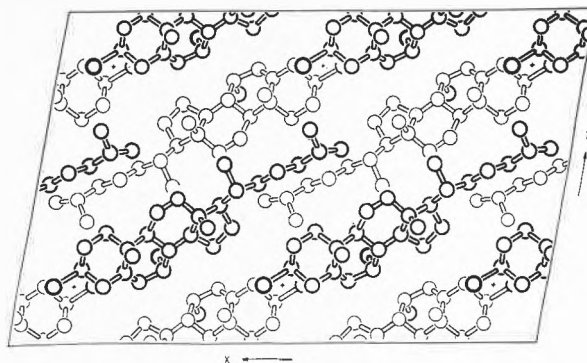


Abb. 15. Kristallstruktur von 7α-Bromcholesterylchlorid

weise. Es weist unzweifelhaft nach unten. Dabei kam gratis noch die Konstitution des ganzen übrigen Sterinskeletts heraus, über die bei der Strukturbestimmung nicht das geringste vorausgesetzt wurde. Wenn schon die Cholesterin-Konstitution längst auf chemischem Weg sichergestellt ist, illustriert das doch die Leistungsfähigkeit der röntgenographischen Methode.

An chemischen Angaben braucht man für das Schweratomverfahren theoretisch nur die Bruttoformel, eigentlich nur den Prozentgehalt an schwerem Element. Allerdings wird die Arbeit meist sehr erleichtert und oft erst ermöglicht, wenn Teile des Moleküls schon bekannt sind.

Natürlich ist in den Fourier-Synthesen nicht «angeschrieben», um welche chemischen Elemente es sich bei den Maxima handelt, auch nicht, ob eine Bindung einfach oder doppelt sei. Das letztere ergibt sich aber aus den Bindungslängen, z. B. ist C-C 1,54 Å, C=C aber 1,33 Å. Die chemische Natur der Atome sollte sich im Prinzip aus den Maximahöhen oder aus der über das ganze Atom integrierten Elektronenzahl ergeben. Praktisch ist aber die Unterscheidung von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl oft nicht möglich. Immerhin sollten in einer genauen Fourier-Synthese C, N und O gerade noch unterschieden werden können, wenn sie nebeneinander vorkommen.

Etwa die Hälfte der organischen Strukturen wird zur Zeit nach der Schweratommethode und verwandten Verfahren bestimmt.

c) Die Methode des isomorphen Ersatzes

Unterscheiden sich zwei Kristallstrukturen nur dadurch, daß in der zweiten irgendwo an Stelle eines leichteren ein schwereres Atom sitzt (man merkt das an der Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der beiden), so ergibt sich daraus eine weitere Möglichkeit der Phasenbestimmung. Man muß hierzu zuerst aus der Patterson-Synthese die Koordinaten dieses isomorph substituierten Atoms ermitteln, gleich wie bei der Schweratommethode. Aus diesen Koordinaten berechnet man sich dann für jeden Reflex die Änderung der Amplitude F , die der Eintritt des schweren Atoms bewirken muß, und vergleicht diese mit der tatsächlich beobachteten Ände-

³ H. BÜRKI und W. NOWACKI, Z. Kristallogr. 108 (1956) 206.

rung der Intensität, also der F^2 . Bei zentrosymmetrischen Strukturen, wo statt eines Phasenwinkels nur das Vorzeichen der F gefunden werden muß, schließt man dann wie folgt: Ist die berechnete Amplitudenänderung negativ, so ist das Amplitudenvorzeichen $-$, wenn die Intensität größer wurde, $+$, wenn sie kleiner wurde; bei positiver Amplitudenänderung ist es gerade umgekehrt.

Nach dem Verfahren des isomorphen Ersatzes werden gegenwärtig verschiedene Eiweißkristallstrukturen bestimmt. Eiweiße kristallisieren allerdings durchwegs azentrisch.

Als schweres Atom wird hier häufig Hg in metallorganischer Form gebraucht, z.B. $p\text{-ClHg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3'$, aber auch Komplexe wie $[\text{PtCl}_6]^-$ kommen zur Anwendung. Diese Verbindungen werden oft nachträglich in den bereits existierenden Eiweißkristall eingeführt, durch Diffusion aus der Mutterlauge. Die Ionen haften sich dann an einer passenden, jedoch für eine gegebene Kombination immer gleiche Stelle an die Proteinmoleküle an (z.B. SH!). Dabei ersetzen sie bloß das sonst dorthin gehörende Kristallwasser, ohne aber – in den brauchbaren Fällen – an der Lage der Eiweißmoleküle etwas zu ändern. Daß gleichzeitig Wasser durch die anderen Atome des Schweratomträgers verdrängt wird, kann man in den ersten Stufen der Strukturbestimmung vernachlässigen. Von jedem Protein müssen mehrere Schweratomverbindungen röntgenographisch aufgenommen werden, damit man brauchbare Phasenwinkel herausmitteln kann.

Ein Eiweißkristall gibt größenordnungsmäßig 20000 Reflexe zu messen. Ihre Verarbeitung gibt eine gewaltige Rechenarbeit. So wurden z.B. Verfeinerungsverfahren erwogen, die nicht durchführbar sind, weil kein Computer der Welt sie bewältigen kann.

d) Direkte Strukturvorschläge

Manchmal kommt man aus verschiedenen Beobachtungen und Überlegungen von selbst auf Möglichkeiten für eine Struktur. Man wird dann mit den angenommenen Atomlagen die F berechnen, und wenn die Übereinstimmung mit den beobachteten gut ist, hat man den roten Faden gefunden.

So können allein schon die Abmessungen der Elementarzelle die Orientierungsmöglichkeiten für ein gegebenes Molekül einschränken.

In andern Fällen legt die festgestellte Symmetrie, also die Raumgruppe, einiges fest. Teilt z. B. eine Spiegelebene die Elementarzelle in zwei spiegelgleiche Hälften, so muß im allgemeinen jedes Atom doppelt in der Zelle sein. Ist gleichwohl eines nur in der Einzahl vorhanden, so muß es auf der Spiegelebene selbst liegen.

Auffällig starke Reflexe bedeuten, daß die Materie in Schichten parallel zur betreffenden Netzebene angeordnet ist.

Schließlich weiß man aus den bereits bestimmten Strukturen, d.h. aus der Kristallchemie, schon einiges

über die Gewohnheiten der Atome und Moleküle. So werden etwa dichte Packungen bevorzugt, Ionenladungen durch möglichst nahe Gegenionen bereits lokal neutralisiert und Möglichkeiten für Wasserstoffbindungen nicht unbenutzt gelassen.

e) Algebraische Verfahren

Für zentrosymmetrische Kristalle kann man manchmal direkt, ohne Annahmen über die Struktur, die F -Vorzeichen der stärkeren Reflexe bestimmen, und zwar auf Grund von Beziehungen zwischen den Vorzeichen verschiedener Reflexe. Eine davon lautet:

$$S_H = S_K \cdot S_{H-K}$$

S gibt das Vorzeichen an, ist entweder $+1$ oder -1 . H und K steht für die Indizes hkl . Beispiel:

$$S_{251} = S_{131} \cdot S_{120}$$

F_{251} ist also $+$, wenn die beiden andern entweder beide $+$ oder beide $-$ sind. Drei Vorzeichen darf man zu Beginn annehmen, sie legen nur den Nullpunkt der Elementarzelle fest. Die Beziehungen haben nur Wahrscheinlichkeitscharakter und gelten um so besser, je stärker die beteiligten Reflexe sind. Die algebraischen Verfahren funktionieren am besten, wenn die Atome nicht zu verschiedene Ordnungszahlen haben und wenn die Elementarzelle nicht zu groß ist.

7. Anorganische Beispiele: Sulfosalze

Sulfosalze sind uns von der qualitativen Analyse her bekannt: Aus dem gefällten Sulfidgemisch der Schwefelwasserstoffgruppe kann man As, Sb und Sn mit Ammoniumsulfid als Sulfosalze in Lösung bringen. Allgemein kommt man zu Sulfosäuren durch Ersatz der O in Sauerstoffsäuren durch S. So gibt es z.B. auch Sulphosphate und Sulfosilicate.

Die hier zu besprechenden Sulfosalze sind durchwegs Mineralien. Ein berühmter und in den letzten Jahren von Bern aus intensiv bearbeiteter Fundort ist der Lengenbach im Binnthal, Kanton Wallis (W. NOWACKI⁴; S. GRAESER⁵). Die Sulfosalze sind dort in einem schneeweißen Dolomit eingebettet. Bisher wurden im Binnthal 28 verschiedene Sulfosalze festgestellt; 15 davon wurden auf der ganzen Welt sonst noch nirgends gefunden.

Chemisch sind die meisten Binnthaler Sulfosalze Sulfarsenite, also Salze der sulfarsenigen Säure H_3AsS_3 und ihrer Polymeren. Einziges Sulfarsenat ist der Enargit Cu_3AsS_4 . Nur drei sind Sulfantimonite, nur eins ist ein Sulfobismutit⁵. – Als Kation tritt vor allem Pb^{++} auf, dazu Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , selten Zn^{++} .

⁴ W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 44 (1964) 459.

⁵ S. GRAESER, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 45 (1965) 597.

Wie das SiO_4 -Tetraeder Bauelement der Silicate ist, ist die AsS_3 -Pyramide Bauelement der Sulfarsenite (siehe z. B. in Abb. 19). Es werden im Mittel folgende Abmessungen für diese Pyramide gefunden:

$$\begin{aligned}\text{Abstand As-S} & 2,28 \text{ \AA} \\ \text{Winkel S-As-S} & 97,5^\circ\end{aligned}$$

Sulfarseinite (bzw. Sulfantimonite), die sich von der monomeren Säure H_3AsS_3 ableiten, also *ortho*-Sulfarsenite, haben freie, unverknüpfte Pyramiden AsS_3 . Beispiele sind:

Proustit Ag_3AsS_3 (P. ENGEL und W. NOWACKI⁶), (U. WATTENBERG und E. HELLNER⁷);
Freieslebenit AgPbSbS_3 (E. HELLNER⁸);
Seligmannit CuPbAsS_3 (G. LEINWEBER⁹).

Charakteristisch für diese basischere, As- bzw. Sb-ärmere Gruppe von Sulfosalzen ist das As : S-Verhältnis 1 : 3.

Es gibt aber auch eigentliche «basische» Sulfosalze, mit einem S-Überschuß, der von As strukturell nicht mehr aufgenommen werden kann. Beispiele sind:

Binnit $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (B. J. WUENSCH, Y. TAKÉUCHI und NOWACKI¹⁰);
Jordanit etwa $\text{Pb}_{26}\text{As}_{14}\text{S}_{46}$ (B. J. WUENSCH und W. NOWACKI¹¹).



Abb. 16. Binnitkristall, Durchmesser 5 mm (aus W. NOWACKI, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 18 [1960] 35)

Verschiedene Sulfosalze leiten sich von HAsS_2 ab, man kann sie als *meta*-Sulfarsenite bezeichnen. Typisch ist das Verhältnis As : S = 1 : 2. In den Strukturen dieser saureren Sulfosalze findet man entweder Ringe $(\text{AsS}_2)_n$ oder endlose Ketten $(\text{AsS}_2)_\infty$, wobei die AsS_3 -Pyramiden durch gemeinsame S verknüpft sind. Beispiele:

Smithit AgAsS_2 (E. HELLNER und H. BURZLAFF¹²);
Berthierit $\text{Fe}(\text{SbS}_2)_2$ (M. J. BUEGER und T. HAHN¹³);
Wolfsbergit CuSbS_2 (W. HOFMANN¹⁴);
Lorandit TlAsS_2 (A. ZEMANN und J. ZEMANN¹⁵);
Miargyrit AgSbS_2 (C. R. KNOWLES¹⁶).

⁶ P. ENGEL und W. NOWACKI, *N. Jb. Miner. Mh.* 1966, 181.

⁷ U. WATTENBERG und E. HELLNER, *Referate der 8. Diskussions-tagung der Sektion für Kristallkunde*, 1965, S. 19.

⁸ E. HELLNER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 284.

⁹ G. LEINWEBER, *Z. Kristallogr.* 108 (1956) 161.

¹⁰ B. J. WUENSCH, Y. TAKÉUCHI und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 123 (1966) 1.

¹¹ B. J. WUENSCH und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 46 (1966) 89.

¹² E. HELLNER und H. BURZLAFF, *Naturwiss.* 51 (1964) 35.

¹³ M. J. BUEGER und T. HAHN, *Amer. Mineralogist* 40 (1955) 226.

¹⁴ W. HOFMANN, *Z. Kristallogr.* 84 (1933) 177.

¹⁵ A. ZEMANN und J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 1002.

¹⁶ C. R. KNOWLES, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 847.

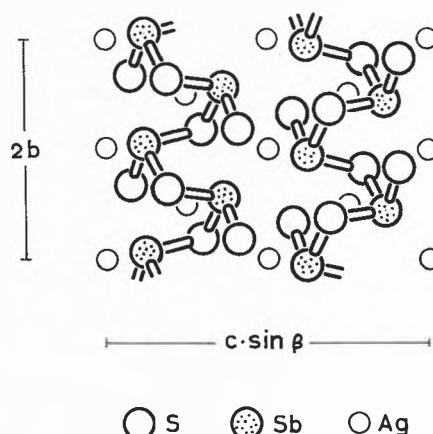


Abb. 17. Miargyrit AgSbS_2 . Gezeichnet mit den Koordinaten von C. R. KNOWLES¹⁶. In dieser Arbeit ist irrtümlicherweise nicht von Schrauben die Rede, sondern von AsS_3 mit gemeinsamen Kanten, d. h. wohl Viererringen $(\text{SbS}_2)_2$. – Das nächsttiefere Schraubenpaar ist um $\frac{1}{2}b$ gegen das gezeichnete verschoben

Der Smithit hat $(\text{AsS}_2)_3$ -Sechseringe in der Sesselform. Gerade Ketten $(\text{AsS}_2)_\infty$ haben Berthierit und Wolfsbergit; im letzteren werden die Ketten durch Cu zu Doppelschichten verknüpft. Schrauben $(\text{AsS}_2)_\infty$ mit vier Pyramiden pro Umgang hat der Lorandit. Miargyrit (Abb. 17) hat Schrauben mit zwei Pyramiden pro Umgang. Solche Schrauben findet man neben Viererringen $(\text{SbS}_2)_2$ auch im Livingstonit (Abb. 21). Eventuell endlose, wahrscheinlicher aber auch nur endliche Ketten (Abb. 18) hat der

Skleroklas $(\text{Pb}, \text{Tl}) \text{As}_2\text{S}_4$ (W. NOWACKI, Y. JITAKA, H. BÜRKI, V. KUNZ¹⁷).

Es gibt aber auch Sulfosalze mit nur *wenigliedrigen Ketten*. Ihre Zusammensetzung muß zwischen AsS_2 und AsS_3 liegen,

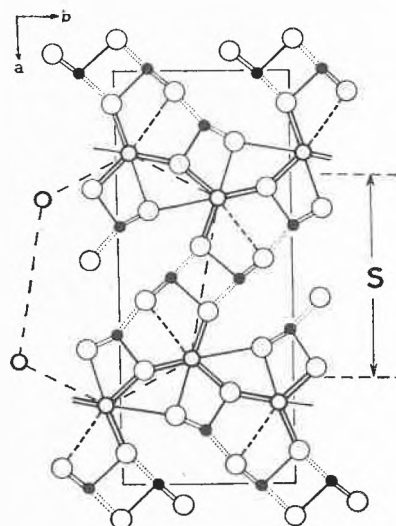


Abb. 18. Skleroklas $(\text{Pb}, \text{Tl}) \text{As}_2\text{S}_4$. Schwarze Punkte sind As, große Kreise S, kleine Pb. Die (AsS_2) -Ketten verlaufen senkrecht zur Zeichenebene. Pb ist von 9 S umgeben (aus Y. TAKÉUCHI, *J. Jap. Cryst. Soc.* 7 [2, 1965] 110)

¹⁷ W. NOWACKI, Y. JITAKA, H. BÜRKI und V. KUNZ, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 41 (1961) 103.

wenn nicht noch Komplikationen wie Ringschlüsse hinzukommen. Beispiele sind:

Jamesonit $\text{FePb}_4(\text{Sb}_3\text{S}_7)_2$ (N. NIIZEKI und M. J. BUEGER¹⁸);
Rathit I $(\text{Pb}, \text{Tl})_3\text{As}_4(\text{As}, \text{Ag})\text{S}_{10}$ (F. MARUMO und W. NOWACKI¹⁹).

Im Jamesonit sind 3 SbS_3 zu einer Kette verknüpft. Im Rathit I sind die Ketten länger (Abb. 19).

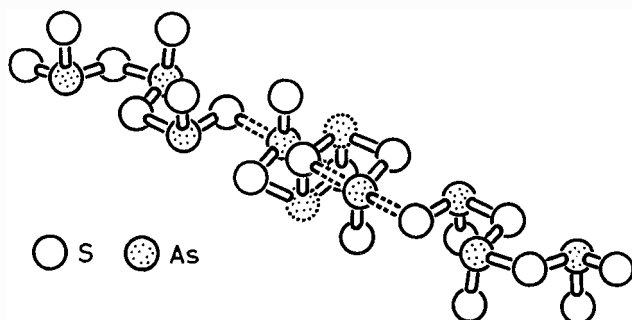


Abb. 19. AsS-Verband in Rathit I, $(\text{Pb}, \text{Tl})_3\text{As}_4(\text{As}, \text{Ag})\text{S}_{10}$. Die punktiert umrandeten As sind statistisch nur zur Hälfte besetzt, und von den gestrichelten As-S-Bindungen gilt statistisch bald die eine, bald die andere. Die Kette von 10 As ist daher nicht immer oder nie durchgehend (gezeichnet mit den Koordinaten in F. MARUMO und W. NOWACKI¹⁹).

Schließlich können die AsS_3 -Gruppen auch zu endlosen Schichten verbunden sein. Der As-Gehalt sinkt in diesen sauersten Sulfarseniten unter AsS_2 . Einziges Beispiel ist der

Hutchinsonit $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$ (Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE, W. NOWACKI²⁰).

Er hat eine komplizierte, nur relativ lose Schicht mit Seitenketten (Abb. 20). – Hexagonale Schichten wie bei den Silicaten würden zum As_2S_3 führen.

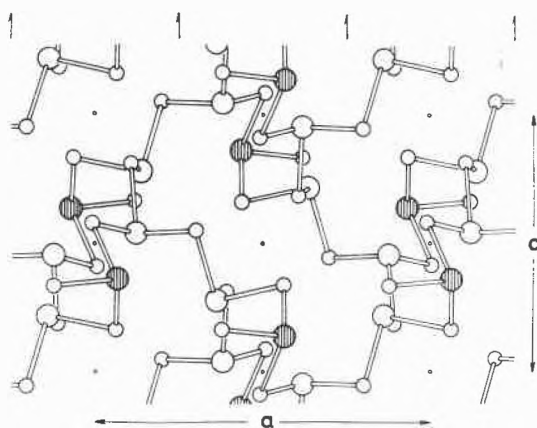


Abb. 20. As-S-Schicht aus Hutchinsonit $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$. Große Kreise As, kleine S. An den schraffiert gezeichneten As hängt noch eine As_2S_5 -Seitenkette (aus Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE und W. NOWACKI²⁰).

Es gibt aber auch Sulfosalze, die nicht ganz ins Schema der einfachen oder kondensierten AsS_3 -Pyramiden passen, und

zwar deshalb nicht, weil in ihnen Bindungen S-S oder As-As auftreten. Es sind

Livingstonit $\text{Hg}(\text{SbS}_2)_4$ (N. NIIZEKI und M. J. BUEGER²¹);
Lautit CuAsS (F. MARUMO und W. NOWACKI²²).

Disulfidbrücken hat der Livingstonit (Abb. 21). Sie binden dort $(\text{SbS}_2)_2$ -Viererringe mit $(\text{SbS}_2)_\infty$ -Schrauben zu Schichten zusammen. Diese Schichten werden damit elektrochemisch neutral. Eine weitere Sorte von $(\text{SbS}_2)_\infty$ -Schrauben wird durch Hg zu einer zweiten Schicht gebunden.

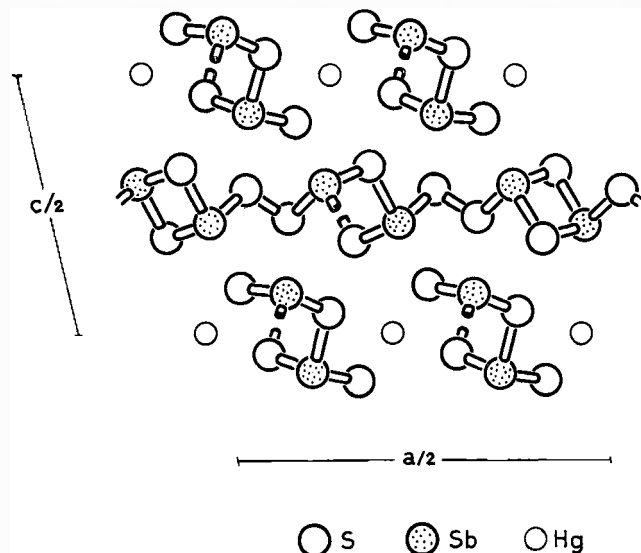


Abb. 21. Livingstonit $\text{Hg}(\text{SbS}_2)_4$. Es wurden zwei zentrosymmetrische Viererringe $(\text{SbS}_2)_2$ (Rand links und rechts) und fünf Schrauben gezeichnet. Die senkrecht zur Zeichenebene verlaufenden Schrauben sind ähnlich denjenigen auf Abb. 17. Nach N. NIIZEKI und M. J. BUEGER²¹ gezeichnet. Die Autoren bezeichnen allerdings die As-S-Verbindungen nicht als Ringe und Schrauben, sondern als Doppelketten – vermutlich, weil sie noch zwei übernächste S-Nachbarn des Sb mitrechnen, also die Koordination SbS_6 annehmen.

As-As-Bindungen wurden im Lautit gefunden (Abb. 22). Endlose As-As-Zickzackketten, mit einem S an jedem As, durchsetzen hier den Kristall. Die Plätze von 2 S der AsS_3 -Pyramide werden so von 2 As eingenommen.

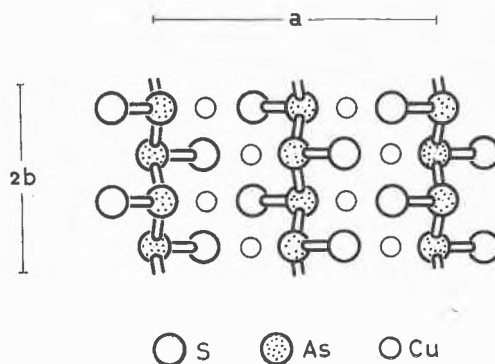


Abb. 22. Lautit CuAsS hat eine leicht deformierte Diamantstruktur (gezeichnet mit den Koordinaten in F. MARUMO und W. NOWACKI²²).

¹⁸ N. NIIZEKI und M. J. BUEGER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 161.

¹⁹ F. MARUMO und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 122 (1965) 433.

²⁰ Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 121 (1965) 321.

²¹ N. NIIZEKI und M. J. BUEGER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 129.

²² F. MARUMO und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petr. Mitt.* 44 (1964) 439.

8. Strukturbestimmung mit Neutronenstrahlen

a) Allgemeines

Ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Teilchen der Masse m hat bekanntlich noch einen zweiten Aspekt, nämlich den einer Welle. Die Wellenlänge ist

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

h ist die Plancksche Konstante. Materiewellen dieser Art werden gleich elektromagnetischen Wellen durch die Atome gebeugt, und man bekommt von Kristallen Interferenzbilder wie mit Röntgenstrahlen.

Man könnte also Kristallstrukturen statt mit Röntgenstrahlen auch mit z. B. Neutronenwellen bestimmen. Im allgemeinen wird man das aber nicht tun, denn das Röntgenverfahren ist experimentell einfacher, billiger und wohl oft auch besser. Es gibt aber Strukturprobleme, die sich nur oder doch besser mit Neutronenbeugung lösen lassen. – Außer mit Neutronen wird auch noch mit Elektronen gearbeitet, jedoch meistens zum Bestimmen der Struktur von Gasmolekülen (Abb. 2).

Die Besonderheiten des Neutronenverfahrens beruhen auf dem folgenden: Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt, Neutronenstrahlen dagegen an den Kernen. Eine Ausnahme machen die magnetischen Atome, wo zur Beugung am Kern noch die Beugung an den ungepaarten Elektronen der Hülle hinzukommt. – Das Streuvermögen für Röntgenstrahlen steigt stark und gleichmäßig mit der Ordnungszahl an. Dagegen gibt das Streuvermögen für Neutronen, gegen die Ordnungszahl abgetragen, eine unregelmäßige Zickzackkurve, und schwere Atome streuen im Mittel nur wenig stärker als leichte (Abb. 23). Ferner streuen die verschiedenen Isotope eines Elements unterschiedlich.

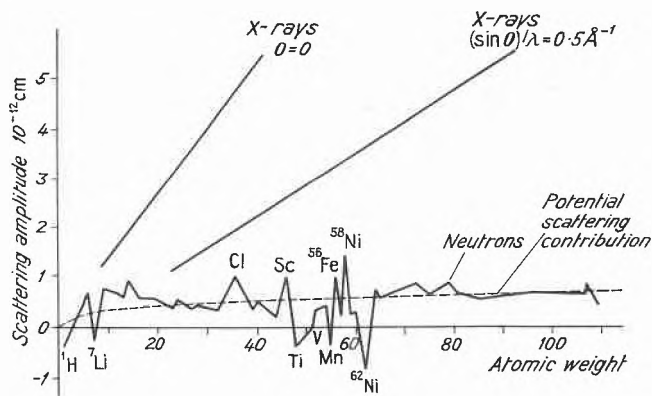


Abb. 23. Streuvermögen für Neutronen und Röntgenstrahlen. Die «scattering amplitude» ist der Atomformfaktor mit einer anderen Maßeinheit. Negative Amplituden bedeuten eine Phasenverschiebung von 180° (aus G.E.BACON, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962)

b) Experimentelles

Die Neutronen werden einem Reaktor entnommen. In einem solchen ist bekanntlich ein regelrechtes Neutronen-

gas; die thermischen Neutronen fliegen in den festen Stoffen kaum anders herum als O_2 -Moleküle in der Luft, bloß daß sie viel weniger anstoßen. Genau wie bei Gasen hängt das mittlere Geschwindigkeitsquadrat v^2 mit der absoluten Temperatur T wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T.$$

k ist die Boltzmann-Konstante. Für $100^\circ C$ gibt diese Gleichung als Geschwindigkeit 3 km/sec, und daraus die andere Formel als Wellenlänge 1,33 Å. Das ist gerade das, was für Kristalluntersuchungen günstig ist.

Die 1,33 Å sind nur ein Mittelwert aus einer Gaußschen Verteilung. Zur Neutronographie braucht man aber gleich wie zur Röntgenographie monochromatische Strahlen. Solche erhält man recht einfach durch Reflexion des gemischtwelligen Strahls an einer Kristallfläche: Der reflektierte Strahl ist monochromatisch. Das folgt aus dem bei der Röntgenbeugung erwähnten Bragg'schen Gesetz: Bei fest eingestelltem Winkel reflektiert nur eine ganz bestimmte Wellenlänge (allerdings auch noch die ganzzahligen Bruchteile davon). Da der den Monochromator treffende Neutronenstrahl (siehe Abbildung 24) nicht ideal parallel sein kann, sondern eine durch die Abmessungen des Kollimators bestimmte Divergenz von z. B. $\pm \frac{1}{2}^\circ$ hat, umfaßt der «monochromatische» Strahl ein Wellenlängenband von in diesem Fall $\pm 0,05$ Å, ist also keine scharfe Linie. Der große Kollimator

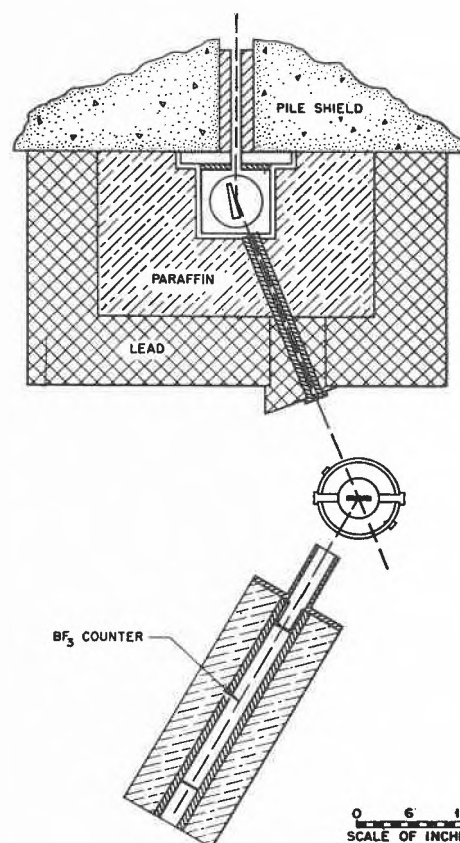


Abb. 24. Schema eines Neutronenspektrometers (aus G.E.BACON, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962)

matorquerschnitt ist nötig, wenn man eine zur Messung der Reflexe genügende Intensität haben will.

Aus dem gleichen Grund muß man mit relativ großen Kristallen arbeiten, Durchmesser einige mm, Länge 1 bis 2 cm. Das führt nicht zu Fehlern, da die gewöhnliche Absorption im Gegensatz zu derjenigen der Röntgenstrahlen vernachlässigbar klein ist. Die Kristallgröße ist jedoch nach oben begrenzt; Grund ist die sehr schwierig zu korrigierende sogenannte Extinktion, d.h. die Absorption durch den Beugungsvorgang selbst.

Im großen Neutronenflux neuerer Reaktortypen können Strahlquerschnitt (schärfere Linien!) und Kristall kleiner gewählt werden.

Gemessen werden die Reflexintensitäten mit einem BF_3 -haltigen Zählrohr, worin die Neutronen über eine Kernreaktion des Bors in ionisierende Strahlen transformiert werden. – Wie beim Röntgen gibt es auch für Neutronenbeugung automatische, programmgesteuerte Einkristall-Diffraktometer.

Sehr oft wurde bisher beim Neutronenverfahren mit Kristallpulvern gearbeitet statt mit Einkristallen. Der viel schwächeren Reflexe wegen müssen die Pulverpräparate größer sein; Durchmesser 1 bis 2 cm. Entsprechend ist die ganze Apparatur größer. Während man ein Röntgengerät ohne weiteres herumtragen kann, wiegt ein solches Neutronenspektrometer z. B. drei Tonnen.

c) Anwendungen

Die wichtigste Anwendung hat die Neutronenbeugung bei den *magnetischen Strukturen*. Magnetische Atome beugen nämlich je nach der Orientierung ihrer magnetischen Momente zur reflektierenden Netzebene ungleich stark. Man kann daher aus dem Neutronenbeugungsdiagramm etwas über die Orientierung der atomaren Magnete aussagen. Mit Röntgenstrahlen geht das nicht.

Ein weiteres Gebiet der Neutronenbeugung ist die *Unterscheidung schwererer Elemente mit benachbarten Ordnungszahlen*. In einem Fe neben Co enthaltenden Kristall z. B. kann mit Röntgenstrahlen nicht entschieden werden, welches Atom welches ist, die Elektronendichten sind zu ähnlich und damit auch das Streuvermögen. Die Amplituden der Neutronenstreuwellen dagegen verhalten sich in diesem Fall wie 4 : 1.

Sind drittens in einer Struktur *schwerere neben sehr leichten Elementen* enthalten, so kommt die Lage dieser leichten röntgenographisch nur schlecht heraus. Sie geben eben einen prozentual nur geringen Anteil an die Reflexintensitäten. Dagegen sind die Streuvermögen für Neutronen nicht so extrem verschieden, und in einer Neutronen-Fourier werden beide Atomsorten ähnlich gute Maxima geben.

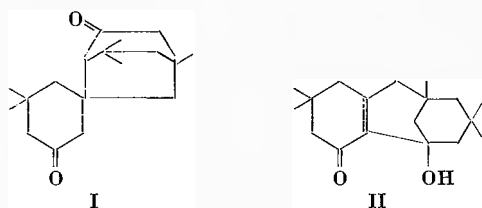
KURZE MITTEILUNGEN

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 Ausland angenommen

The Alkali-Catalyzed Self-Condensation of Isophorone, Part II¹

The self-condensation of isophorone in the presence of solid potassium hydroxide in non polar solvents (ether or benzene) was found to yield the diketone dimer I together with the hydroxyketone II. The influence of several parameters on the ratio of I to II was investigated.

The base-catalyzed dimerization of 3-substituted 2-cyclohexen-1-ones and of isophorone in particular is recorded in the literature.^{1,2} The isophorone diketone dimer² and hydroxyketone dimer¹ have been assigned structures I and II respectively.



¹ Part I: G. KABAS and H. C. RUTZ, *Tetrahedron* 22 (1966) 1219.

² G. BUECHI, J. H. HANSEN, D. KNUTSON and E. KOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5517.

We were particularly interested in getting large quantities of the diketone I but the reported procedure² was found not to be easily applicable to large scale preparation. Thus, with the object of avoiding the use of sodium amide, several other bases were tried at different reaction conditions and it was found that by stirring a solution of isophorone in benzene or in ether in the presence of powdered potassium hydroxide a mixture of the two isophorone dimers (I and II) was obtained. Sodium hydroxide, sodium methoxide and ethoxide, calcium oxide and hydroxide, and benzyl trimethylammonium hydroxide were tried as catalysts, but they failed to show any efficiency. The separation of the two dimers could easily be effected by taking advantage of the greater tendency of the diketone dimer I to crystallize, and its greater insolubility in petroleum ether (b. p. 40 to 70°). In order to obtain high yields of I and to avoid the formation of II the influence of several reaction parameters, i. e. catalyst concentration, temperature, and reaction time on the isophorone self condensation

was investigated. Table I summarizes the influence of different potassium hydroxide-isophorone molar ratios on the isophorone conversion and on the dimer distribution. With a molar ratio of 3:1, the highest yield of compound I was obtained, whereas the highest conversion of isophorone could be reached already with a molar ratio of 1.5:1.

Table I. Influence of Potassium Hydroxide-Isophorone Molar Ratios on the Dimerization of Isophorone^a

Molar ratio ^b	Isophorone Conversion, %	Dimer I yield ratio, %	Dimer II yield ratio, %
0.2	25	45	55
0.5	42	40	60
1.0	54	44	56
1.5	61	53	47
2.0	61	59	41
3.0	60	71	29
4.0	61	71	29

^a In these experiments, 0.4 mole of isophorone in 400 ml of refluxing ether was stirred for 5 hours in the presence of the given amount of powdered potassium hydroxide.

^b Molar ratios of potassium hydroxide to isophorone.

The influence of temperature and reaction time on the alkali-catalyzed dimerization of isophorone was investigated in two more experimental series not reported here in detail. It was found that an increase in reaction time and/or reaction temperature results in the disappearance of dimer I in favour of the formation of dimer II. With a two hour reaction time and a reaction temperature of 38–40° the highest proportion of diketone dimer I was obtained.

The last reaction parameter investigated was the effect of potassium hydroxide purity³ on isophorone conversion and dimer distribution. It was found that by adding water to the powdered potassium hydroxide suspension in benzene or ether, the conversions are reduced considerably, the dimer ratio, however, remaining almost constant at the given alkali-isophorone molar ratio. Already with a 60–75% potassium hydroxide purity, the conversion was reduced to almost a negligible value.

From these results it may be seen that favourable conditions for the preparation of dimer I exist, when a molar ratio of 3 of potassium hydroxide to isophorone and a two hours reaction time in refluxing ether are used. Thus, with a 56% conversion of isophorone, dimer I is obtained in 85% yield.

Although a large excess of potassium hydroxide has to be used to obtain dimer I, this process is easily adaptable to large scale preparations—, the reaction mixture is filtered and the potassium hydroxide can be used for a second preparation. Moreover, also other 3-substituted 2-cyclohexen-1-ones, such as 3-methyl- and 3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one could be dimerized to the corresponding diketone dimers with potassium hydroxide in ether.

³ Since commercial potassium hydroxide pellets are 85% of KOH and, presumably, 15% of water, the term purity refers to potassium hydroxide concentration.

Experimental⁴

Commercial potassium hydroxide pellets (85–86% purity) were powdered in a ball-mill and sieved through a 8-DIN sieve. Ether and benzene were purified in the conventional method and dried over sodium wire.

Dimerization of isophorone. To a stirred suspension of 785 g (12 moles of 85.7% purity) of powdered potassium hydroxide in 2 liters of dry ether, a solution of 552 g (4 moles) of freshly distilled isophorone in 2 liters of dry ether was added. While stirring, the reaction mixture was refluxed for two hours. The color changed from yellow to brown-red. After cooling, the solution was filtered and the alkali washed with fresh ether. The combined ether extracts were washed in succession with diluted hydrochloric acid, sodium bicarbonate and water. Ether was removed from the dried solution and the residue distilled. After a forerun of unreacted isophorone (226.1 g), the mixture of dimers I and II (308.2 g, 56% based on the isophorone charged) was collected with b.p. 135–150° (0.1 mm). The dimers were dissolved in the minimum amount of refluxing ether and petrol ether (b.p. 40–70°) was added until incipient crystallization. After standing overnight in the freezer, 240 g of dimer I, m.p. 120–122°, was obtained. From the mother liquors an additional 21.5 g of dimer I could be obtained. The combined crystalline products (261.5 g, 85%) were again crystallized from the same solvents mixture and melted at 121–122° (lit. m.p. 121–122°)². From the mother liquors, 40 g of pure dimer II, m.p. 86–88° (lit. m.p. 86–88°)¹ was obtained.

2,4-Dinitrophenylhydrazones of the diketone I. The diketone I in 82% yield gave only a mono 2,4-dinitrophenylhydrazone in the form of yellow-orange needles, m.p. 181–182°.

Anal. Calcd. for C₂₄H₃₂N₄O₅: C, 63.14; H, 7.07; N, 12.27. Found: C, 63.23; H, 7.06; N, 12.25.

Semicarbazone of the diketone I. The monosemicarbazone was obtained in 65% yield using the conventional method, m.p. 225–226° (dec.).

Anal. Calcd. for C₁₉H₃₁N₃O₂: C, 68.43; H, 9.37; N, 12.60. Found: C, 68.32; H, 9.41; N, 12.54.

Dimerization of 3-methyl-2-cyclohexen-1-one. A mixture of 22 g (0.2 mole) of 3-methyl-2-cyclohexen-1-one and 39.2 g (0.6 mole; 85.7% purity) of powdered potassium hydroxide in 200 ml of dry ether was stirred and refluxed for two hours. The reaction mixture was then cooled, filtered and the alkali washed with ether. The combined ether extracts were washed neutral with water, dried and distilled. Product (10.5 g) was collected at 120–125° (0.1 mm). After one crystallization from ether-petrol ether, the diketone dimer (8.6 g, 39%) of the title compound melted at 72–73° (lit. m.p. 73–74°)².

Dimerization of 3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one. A mixture of 24.8 g (0.2 mole) of 3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one and 39.2 g (0.6 mole; 85.7% purity) of powdered potassium hydroxide in 200 ml of dry ether was stirred and refluxed for two hours. After cooling, the ether layer was separated from the alkali and the alkali washed with ether. The combined ether extracts were washed neutral with water, dried and distilled. Product (21.9 g, 88.5%) was collected at 145–152° (0.1 mm) and crystallized from ether-petrol ether to yield 18.2 g of a mixture of the two diketone dimers of 3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one². The infrared of this dimer mixture (m.p. 90–110°) showed the absence of hydroxyl groups.

Acknowledgement. The author wishes to thank W. R. Grace & Co. for their permission to publish this work, and, in particular, Dr. R. GABLER for his encouragement and suggestions.

GUGLIELMO KABAS⁵

W. R. Grace Research, Zurich (Switzerland)

⁴ Melting points and boiling points are uncorrected.

⁵ Present address: J. R. Geigy AG, Basel (Switzerland).

Chronique Chronik Cronaca



Prof. Dr. H. Ammann

geboren am 15. Juni 1907 in Zürich
zur Vollendung seines sechzigsten Lebensjahres *

Lieber Hans Ammann!

Es werden jetzt etwa fünfunddreißig Jahre her sein, seit wir uns kennenlernten. Sie besuchten damals meine Vorlesungen in Berlin und pflegten nach der Stunde Fragen zu stellen, die uns in manches Gespräch brachten. Dann mußten Sie Ihr Studium gesundheitshalber unterbrechen, setzten es aber bald in München fort, wo Sie bei den Herren WULFF und FAJANS mit einer Untersuchung über die Lichtreaktion von Bichromat mit Formiat 1935 promovierten. Seitdem hat Sie die Photochemie nicht mehr losgelassen. Am Institut für Angewandte Photochemie der Technischen Hochschule Berlin arbeiteten Sie als Privatassistent von Herrn OLLENDORFF, später selbständig als freier Mitarbeiter bei Herrn STENGER ein paar Jahre, bis Sie zum Studium einer Sonderaufgabe in die Askania-Werke, Berlin, eintraten. Bei Kriegsausbruch übernahmen Sie die Stelle eines Betriebschemikers bei der Tellko AG, Fribourg, und widmeten sich der Fabrikation photographischer Papiere. Nach drei Jahren wurde Ihnen in der Typon AG, Burgdorf, die Fabrikation von Röntgenfilmen und von Filmen und Papieren für die graphische Industrie übertragen, nach Kriegsende als Technischem Direktor dieses Unternehmens.

In diesen Jahren der Beschäftigung mit photographischen Emulsionen in technischem Maßstabe stellten Sie sich die wichtige Aufgabe, eine Methode zu schaffen, die es, unabhängig vom Emulsionsansatz, erlaubt, die spezifische Verwendbarkeit einer gegebenen Gelatine für bestimmte Emulsionszwecke zu ermitteln. Sie haben diese Aufgabe mit Ihrem «Ammann-Test» gelöst, und die Fachwelt weiß, daß Ihr Prüfverfahren der Praxis viel Nutzen gebracht hat. Den weiteren Ausbau der Gelatineforschung betreiben Sie seit vielen Jahren in Ihrem weithin bekannten Freiburger Laboratorium für Photographisch-Chemische Technologie. Ihre letzte Schöpfung ist die Gründung einer Internationalen Arbeitsgemeinschaft, die Sie von Zeit zu

Zeit einberufen und zu der sich dann eine stattliche Zahl von Gelatine- und Emulsionsfachleuten aus aller Welt zur Diskussion aktueller Probleme zusammenfindet.

Dieses Laboratorium besteht und gedeiht nun seit fast zwei Jahrzehnten. Etwa gleichzeitig mit seiner Gründung habilitierten Sie sich an der ETH für Photographische Technologie und haben seit 1948 nahezu ohne Unterbrechung Vorlesungen abgehalten, unter denen besonders ein Seminar mit praktischen Übungen über die Herstellung und Verarbeitung photographischer Produkte hervorgehoben zu werden verdient, weil dieses heikle Gebiet an anderen Hochschulen kaum behandelt wird. – Die Anerkennung Ihrer reichen wissenschaftlich-technischen Tätigkeit blieb nicht aus: Die Société française de Photographie zeichnete Sie 1953 mit der Médaille Davanne, 1958 mit der Médaille Pélégot aus und der Schweizerische Bundesrat verlieh Ihnen vor zehn Jahren den Professortitel.

Lieber Herr Ammann! Wir haben diese Feierstunde in den Rahmen des Photographischen Kolloquiums gesetzt, weil Sie viel Zeit und Arbeit in diese Einrichtung gesteckt haben, die wir vor zwanzig Jahren gemeinsam ins Leben riefen, um der photographischen Fachwelt eine Art «jour fixe», eine Gelegenheit zum Kennenlernen und zur Aussprache zu vermitteln. So will Ihnen heute unser Kreis für alles danken, was Sie uns gegeben haben. Und noch ein anderer Gratulant schließt sich unseren herzlichen Wünschen an: die Zeitschrift *Chimia*, die Sie in den Jahren 1953 bis 1955 erfolgreich als Redaktor geleitet haben und deren Redaktionskommission Sie auch heute noch angehören.

Also weiter alles Gute *ad multos annos* zu unserer Freude und zur Freude Ihrer verehrten Gattin und Ihrer ganzen lieben Familie.

Ihr John Eggert

Ehrungen

Die Universität Genf ernannte Prof. Dr. THADEUS REICHSTEIN, Basel, zum *Doctor honoris causa*.

Max-Planck-Medaille. Die Deutsche Physikalische Gesellschaft hat die goldene Max-Planck-Medaille, ihre höchste Auszeichnung, dem Hamburger Universitätsprofessor Dr. HARRY LEHMANN verliehen. Sie würdigte damit die mathematische Begründung, die der 43 Jahre alte Wissenschaftler für die Quantenfeldtheorie gegeben hat. Professor LEHMANN ist Direktor des Instituts für theoretische Physik der Hamburger Universität.

Einstein-Preis für Wissenschaften 1967. Dr. ANDRÉ LWOFF, Nobelpreisträger für Medizin, Professor für Mikrobiologie an der Sorbonne und Forschungsbeauftragter am Institut Pasteur, erhielt den Einstein-Preis für Wissenschaften 1967 für seine Erfolge in der wissenschaftlichen Forschung und seine Studien auf dem Gebiet der Genetik und der Virologie, die zu neuen Erkenntnissen über Krebs, Kinderlähmung und andere Krankheiten führten.

Perkin-Medaille 1967. Die American Section der Society of Chemical Industry verlieh Dr. V. HAENSEL, Vizepräsident und Forschungsdirektor der Universal Oil Products für seine Leistungen auf dem Gebiet der angewandten Chemie die Perkin-Medaille für 1967.

Die American Chemical Society verlieh Prof. Dr. G. G. HAMMES, Cornell University, Ithaca, für seine Beiträge zum Studium von Enzymmechanismen den diesjährigen «Award in Biological Chemistry»; Dr. G. STORK, Professor für Chemie an der Columbia University, New York, den «Award for Creative Work in Synthetic Organic Chemistry» und Prof. Dr. A. STREITWIESER, University of California, Berkeley, für seine Beiträge zur modernen theoretisch-organischen Chemie, speziell der Petrochemie, den «Award in Petroleum Chemistry». Den «American Chemical Society Award in Enzyme Chemistry»

* Begrüßungsansprache, gehalten am 15. Juni 1967 an der Festsitzung des Photographischen Kolloquiums der ETH in Zürich.

erhielten Dr. S. J. WAKIL, Professor für Biochemie an der Duke University (USA) und Dr. P. R. VAGELOS, Leiter des Biochemie-Departements der Washington University (USA). Beide Forscher sind bekannt durch ihre Beiträge zur Aufklärung der Fettsäure-Biosynthese.

Peter-Debye-Medaille. Prof. Dr. J. E. MAYER, University of California, San Diego, wurde für seine Beiträge zur Theorie der Kondensation, der Phasenumwandlungen und des flüssigen Zustandes mit der Peter-Debye-Medaille für Physikalische Chemie ausgezeichnet.

Corday-Morgan-Medaille. Die Chemical Society, London, verlieh Corday-Morgan-Medaille und -Preis Dr. J. I. G. CADOGAN, Professor für Chemie an der University of St. Andrews (England), für seine umfangreichen Arbeiten zur organischen Chemie der dreibindigen Phosphorverbindungen und auf dem Gebiet der Reaktionen freier Radikale in Lösung; ferner Prof. Dr. R. MASON, University of Sheffield (England), für seine Untersuchungen zur Strukturchemie anorganischer und biologisch wichtiger Verbindungen und zum Verhältnis zwischen Stereochemie und moderner Valenztheorie.

Universität Basel. Es haben sich habilitiert: Dr. H. H. A. LINDE für Pharmazeutische Chemie, Dr. HELMUT SIGEL für anorganische Chemie und Dr. IRIS ZSCHOKKE-GRÄNACHER für angewandte Physik. – PD Dr. ERNST SORKIN wurde zum außerordentlichen Professor mit Lehrauftrag für zelluläre Immunologie befördert.

Universität Fribourg. Dr. JÜRGEN VON RAUMER, Lehrbeauftragter für Petrographie und Mineralogie, hat sich als Privatdozent habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Prof. Dr. HEINRICH ZOLLINGER, Extraordinarius für organisch-chemische Technologie, insbesondere Textilchemie, zum ordentlichen Professor für Textil- und Farbstoffchemie befördert. – PD Dr. GIORGIO ANDEREGG und PD Dr. RUDOLF GUT wurden zu Assistenzprofessoren für anorganische Chemie ernannt. – Dr. KURT P. A. DRESSLER, zur Zeit Professor am Department of Astrophysical Sciences der Princeton University, New Jersey (USA), wurde zum ordentlichen Professor für Molekularspektroskopie gewählt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Juni: Prof. Dr. H.-J. CANTOW (Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg im Breisgau), Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Lichtstreuung von Polymeren in Lösung.

Berner Chemische Gesellschaft. 16. Juni: Prof. Dr. R. SIGNER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Zwischenmolekulare Kräfte organischer Verbindungen. – 30. Juni: Dr. F. KALBERER (Sandoz AG, Basel), Biochemische Untersuchungen mit markierten Verbindungen. – 7. Juli: Dr. H. LAPIN (Laboratoire de chimie organique des Hormones, Collège de France, Paris), Thema noch offen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Juni: Dr. G. SCHETTY (J. R. Geigy AG, Basel), Stereochemische Untersuchungen an di- und penta-zyklischen Azofarbstoff-, Chrom- und Metallkomplexen. – Der Vortrag von Prof. Dr. H. BALLI (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), Zur ambidenten Reaktivität heterozyklischer Azidiniumsalze, mußte auf den 25. Oktober verschoben werden.

Société Chimique de Genève. 16. juin: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), Propriétés spectroscopiques de systèmes π monocycliques.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie. 28. Juni: Madame L. GRÄSER-CAPUANO (professeur à l'Université de Saarbrücken), L'action catalytique des diazoalcanes comme agents de transport de protons.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 29. Juni: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München), Die relative Quantenausbeute bei sensibilisierten und unsensibilisierten photographischen Schichten. – 13. Juli: H. STRÜBIN, dipl. Physiker (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Die Modulationsübertragungsfunktion der Elementarschichten einer Emulsion.

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich. 6. Juli: Dr. H. J. HELLER (J. R. Geigy AG, Basel) Lichtschutz von Kunststoffen.

Nobelpreisträger-Tagung in Lindau. Das 17. Treffen der Nobelpreisträger in Lindau findet vom 3. bis 7. Juli 1967 statt und ist dieses Jahr turnusgemäß der Chemie gewidmet. Nach vorläufigen Meldungen werden sprechen: Professor J. D. WATSON, Cambridge (USA), der 1962 den Nobelpreis für seine Forschungen über Nukleinsäuren erhielt; Professor R. S. MULLIKEN,

Chicago, der die Auszeichnung im vergangenen Jahr für seine grundlegenden Untersuchungen über die chemischen Bindungen und die Elektronenstruktur der Moleküle erhielt; Professor F. A. LIPMANN, New York, wird über «Protein Biosynthesis» sprechen; Professor L. RUZICKA, Zürich, über «Chemische Biogenese heute und während der biologischen und der chemischen Evolution»; Lord ALEXANDER R. TODD, Cambridge (England), über «Aspects of Phosphate Chemistry»; Professor H. C. ÜREY, La Jolla (Kalifornien) über «The Parent Bodies of the Meteorites and the Origin of Their Structures»; Professor A. I. VIRTANEN, Helsinki, über «Die Lösung des Eiweißproblems in der Milchproduktion und neue Gesichtspunkte in der Viehfütterung».

Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten. Während des 5. Weltkongresses für Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten, der vom 2. bis 9. Juli 1967 in Zagreb stattfindet, und des Kolloquiums über Arbeitsschutz in Hoch- und Tiefbau vom 10. und 11. Juli 1967, findet auf dem Messegelände, wo auch der Kongreß abgehalten wird, eine Internationale Ausstellung von Veröffentlichungen aus dem Bereich des Arbeitsschutzes statt. Der gebotene Überblick über Veröffentlichungen und Aufklärungsmaterial zum Thema Arbeitsschutz soll zu einem rascheren Austausch der Erfahrungen der verschiedenen Länder und ihrer vermehrten Anwendung anregen. Am Kongreß wie auch an der Internationalen Ausstellung von Schutzausrüstungen werden über 2500 Sachverständige aus 90 Ländern teilnehmen. Die Adresse des Organisationsausschusses lautet: Radicev trg 3, P. P. 15, Zagreb III (Vertreter: MIRJAN LOGAR).

Die Chemie der kleinen Kohlenstoffringe und ihre Anwendung. Ein internationales Symposium über dieses Thema findet vom 12. bis 15. September 1967 in Löwen (Belgien) statt. Es werden nur Plenarvorträge und Mitteilungen durch eingeladene Referenten abgehalten. Anmeldungen sind bis spätestens am 1. Juli einzusenden an das Sekretariat des Symposiums, Naamsestraat 96, Louvain (Belgien), wo Anmeldeformulare und das Programm zur Verfügung stehen.

Schwebstofftechnische Arbeitstagung 1967. Im Institut für Angewandte Physik der Universität Mainz findet am 26. und 27. Oktober 1967 die jährliche Schwebstofftechnische Arbeitstagung statt, auf der wiederum Probleme aus dem Gesamtgebiet der Schwebstoffphysik und -meßtechnik einschließlich des radioaktiven Aerosols erörtert werden sollen. Vortrags-

anmeldungen werden bis zum 1. August 1967 entgegengenommen vom Institut für Angewandte Physik der Universität, Johann-Joachim-Becher-Weg 12, D-65 Mainz.

International Symposium on Valence and Reactivity. Dieses Symposium wird von der Chemical Society (London) veranstaltet und findet vom 9. bis 11. Januar 1968 in Oxford (England) statt. Es sind folgende Hauptvorträge vorgesehen: Professor D. W. J. CRUICKSHANK, Glasgow, «d-Orbitals in Free Atoms»; Professor N. L. PADDOCK, Vancouver (Kanada), «Thermochemical and Structural Studies»; Dr. E. A. C. LUCKEN, Genf, «Spectroscopy, Ground State (NMR, ESR, Mössbauer)»; Dr. L. GOODMAN, Pennsylvania, «Spectroscopy, Excited State (UV)»; Professor E. H. WIEBENGA, Groningen (Niederlande), «Inter-Halogens and Rare Gas Compounds»; Dr. C. ZAULI, Bologna, «Bonding in Higher Valency States»; Professor R. F. HUDSON, Kent, «Transition States—Kinetic and Mechanistic». Anmeldungen von Diskussionsbeiträgen sind bis spätestens 1. Juli 1967 zu senden an Professor C. A. COULSON, F.R.S., Chairman, The Organizing Committee, International Symposium on Valence and Reactivity, Mathematical Institute, 24–29 St. Giles, Oxford (England).

Die Internationale Ton-Konferenz 1969 wird im September 1969 in Tokio (Japan) in Zusammenarbeit mit der Clay Society of Japan, dem Science Council of Japan und dem Geological Survey of Japan veranstaltet werden. Anfragen in Zusammenhang mit dieser Konferenz sind zu richten an The Geological and Mineralogical Institute, Faculty of Science, Tokyo University of Education, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan).

Gründung einer Internationalen Ton-Gesellschaft. Im Juni 1966 wurde das bisherige, 1948 gegründete Comité International pour l'Etude des Argiles (CIPEA) umgewandelt in die selbstständige *Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA). Das Ziel der AIPEA ist es, die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Tonforschung und -technologie zu fördern. Als Präsident für 1966–1969 wurde Dr. P. GRAFF-PETERSEN, Kopenhagen, gewählt. Die Gesellschaft nimmt als Mitglieder Wissenschaftler, Institute und Gesellschaften auf. Der jährliche Mitgliederbeitrag beträgt Fr. 5.– pro Person. Korrespondenz in allgemeinen Angelegenheiten der AIPEA einschließlich Beitritt ist zu richten an den Generalsekretär, Prof. Dr. U. SCHWERTMANN, Institut für Bodenkunde der Technischen Universität, Engler-Allee 19–21, D-1 Berlin 33 (Westberlin).

Vakuumaufdampftechnik. Zusammen mit der Deutschen Arbeitsgemeinschaft Vakuum (DAGV) veranstaltet das VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure vom 20. bis 21. Juni 1967 in Düsseldorf einen Lehrgang über Vakuumaufdampftechnik. Dieser wendet sich an Ingenieure, Chemiker, Physiker und andere Naturwissenschaftler. Die Kenntnis der Grundlagen der Vakuumtechnik wird vorausgesetzt. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, 4 Düsseldorf 1, Postfach 1139.

Treffpunkt für Chemie-Ingenieure. Die New York Section des American Institute of Chemical Engineers lädt alle Fachkollegen, die auf einer Reise New York City berühren, zu ihrem monatlichen Treffen ein. Treffpunkt ist das Belmont Plaza Hotel, 49th Street, Ecke Lexington Avenue. Die Treffen sind gewöhnlich mit Mittagessen bzw. Abendessen verbunden. Der Vorsitzende des International Relations Committee dort ist Mr. DONALD A. VORUM.

Arbeitsgruppe «Destillation» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Im Jahre 1963 wurde im Rahmen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen eine Arbeitsgruppe «Destillation» gebildet, die sich heute aus 21 Delegierten von 13 Mitgliedstaaten zusammensetzt (Schweizer Mitglieder: Dr. A. GUYER, ETH Zürich, und Dr. R. PERREN, Lonza AG, Basel).

Die Arbeitsgruppe, die sich mit dem speziellen Fachgebiet der fraktionierten Destillation von Stoffen unterschiedlicher Flüchtigkeit befaßt, ist bemüht, zu einem Überblick über den Stand der Entwicklung auf dem betreffenden Gebiet zu gelangen, die Zusammenarbeit von Forschern in verschiedenen Ländern zu fördern und auch Untersuchungen über Fragen zu empfehlen, denen bisher noch zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Ihre Arbeit ist insbesondere auch auf die industriellen Anwendungsmöglichkeiten der Destillation ausgerichtet. Zu diesem Zweck veranstaltete die Arbeitsgruppe u. a. bereits verschiedene informelle Treffen in engerem Kreise, zu denen aus den Mitgliedstaaten durch das Sekretariat in London eine beschränkte Zahl von Fachspezialisten eingeladen wurde. Um die Schlußfolgerungen aus den verschiedenen Diskussionsbeiträgen einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich zu machen, hat die Arbeitsgruppe beschlossen, der Fachliteratur kurze Zusammenfassungen zur Verfügung zu stellen. Wir bringen nachstehend drei dieser Berichte.

Summary of contributions to the informal discussion meeting on distillation efficiencies at terminal concentration held in Paris on 29th April 1965

A large number of cases are known in which mass transfer efficiency shows a marked dependence on the driving force. Many binary systems show a maximum in efficiency in the middle concentration range. For these systems the efficiency at the extreme ends of the concentration range is mostly not well known, but the trend of the experimental data raises the question whether a poor efficiency must be expected at these ends and also whether efficiency will be very dependent on concentration near the end of the range or near an azeotrope.

The discussions on this subject broadly fell into three categories: efficiency variations in the middle concentration range, efficiency at terminal driving force and subjects related to the main theme.

1. A number of effects were discussed, each of which may have an influence on efficiency at rather large driving force. Much attention was paid to surface tension effects. In "positive" systems, i. e. systems in which the surface tension of the reflux increases while it flows down, the interface is stabilized by mass transfer; this may result in an increased vapour-liquid contact area and contact time in tray columns due to foaming. In surface-tension negative systems the interface is unstable, which in packed columns may decrease the interfacial area. Indications have been obtained that in the latter systems interfacial turbulence develops which in the middle concentration range may increase the mass transfer coefficient. – In general one expects that the influence of surface-tension effects is less pronounced in industrial tray columns in which conditions are such that a spray-type dispersion will occur more frequently than a foam-type dispersion. However, in laboratory columns foaming will develop more easily and in packed columns wetting properties of the reflux are important. – It was pointed out further that the absolute value of the surface tension in itself also has an influence on the extent of the interfacial area, the lower values causing higher interfacial area. – Thermal effects may be of various natures. With wide boiling mixtures thermal distillation may increase the mass transfer rate over that which is caused by diffusion. Heat transfer from vapour to liquid may also result in interfacial turbulence due to variations of surface tension with temperature.

2. At terminal driving force the abovementioned effects are of decreasing significance. With many systems, however, the stripping factor at low concentration of the most volatile component may increase considerably, which results in increased effect of the liquid side mass transfer resistance and consequently a lower efficiency. It was pointed out that liquid or vapour by-passing has similar limiting effects to vapour and liquid mass transfer resistance on efficiency. Thus, liquid by-

passing becomes more detrimental to efficiency at high stripping factor values. — Stripping efficiency data in the parts-per-million range concentration of volatile component obtained from industrial columns were discussed. Also, results were presented which had been obtained in acetone stripping from water in the same concentration range by air in a 1 meter diameter column. There is good correspondence between these data, which show rather low efficiencies (30–50% Murphree efficiency) but do not indicate an unexpectedly large dependence of efficiency on driving force. The reported low stripping efficiencies can well be explained by an increased liquid side resistance (and possibly liquid by-passing) effect at high values of the stripping factor.

3. In the interpretation of experimental results correct equilibrium data must be applied. In a number of cases, observed concentration effects on efficiency turned out to be caused by faulty equilibrium data; after using correctly determined data the influence of concentration disappeared. Regarding the determination of equilibrium data it was pointed out that vapour bubbles formed by boiling in the equilibrium still are certainly not instantaneously in equilibrium with the liquid but will initially have a composition closer to that of the liquid; a certain residence time is needed to approach equilibrium.

Summary of contributions to the informal discussion meeting on special problems of vacuum distillation, held in Amsterdam on 25 november 1965

In the past, vacuum distillation did not receive the attention in the technical literature which it merits in view of its importance and specific problems.

The most frequent reason for carrying out a distillation under reduced pressure is the lower boiling point, of advantage when dealing with heat sensitive materials. This advantage is only then fully realised when through-out the whole column and in the reboiler the pressure is low. A further requirement is that the liquid residence time in the system at distillation temperature should be kept as short as possible.

These requirements indicate that the pressure drop across column and connecting vapour lines should be small. Also liquid hold-up in column and reboiler should be low. Temperature difference between heating medium and process liquid in reboiler must be small in order to avoid local overheating. As was demonstrated this leads to special design of column internals and of evaporator.

The factors influencing vacuum distillation were enumerated and general formulae given relating pressure drop per height of transfer unit to system parameters for either fully developed laminar or turbulent vapour flow. It was pointed out that the wetted-wall column forms an ideal yardstick, having the lowest pressure drop per transfer unit and the highest maximum vapour load. It was recommended to express the vapour load in the load factor, $\lambda = U_v \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v}}$ m/s, and to correlate the maximum vapour load with the dimensionless flow parameter $\varphi = \frac{U_L}{U_v} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_v}}$. Other load criteria used were $\rho_v U_v^2$; the equivalent air velocity, W_a ; and the capacity factor, $U_v \sqrt{\rho_v}$.

Again it was stressed that an internationally agreed series of test mixtures with known physical properties and relative volatilities should be used to evaluate distillation column internals. Only then would reliable comparison be possible. The present confusion can be illustrated by the variety of test mixtures for vacuum and moderate vacuum operation which were mentioned during the discussion: propylene glycol – ethylene glycol; *n*-decanol – 2-methylnaphthalene; *n*-decane – *trans*-decalin; benzene – ethyl dichloride; water – heavy water; ethylbenzene – styrene; *cis*-decalin – *trans*-decalin, and chlorobenzene – ethylbenzene. Apart from these, results on six tech-

nical mixtures were reported. Furthermore, in some cases different relative volatilities were stated for the same test mixture.

Several devices—both trays and packings—were tested on a technical and a semi-technical scale (0,5 to 2,5-m diameter columns). It was found that scale effects for certain packing designs are absent in this diameter range, if good care is taken during column erection and filling and if a proper liquid distributor is used. This confirmed the general conclusions drawn at the discussion meeting on packed columns (Leverkusen, 8 December 1964). On the subject of relative performance, it was concluded that no existing device represents an optimum as regards performance and cost over the whole operating range required. During the discussions the volume of a transfer unit per unit of specific load at 70% of capacity was used for comparison:

$$\left(\frac{H_{ov}}{\lambda}\right)_{70\%}, \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}.$$

In distilling systems at very low pressures a special problem may arise. There the temperature gradient through the column due to the pressure drop across the trays can become such as to cause appreciable condensation on the bottom of the trays. It has not yet been investigated whether this has a detrimental effect on efficiency.

Symbols:

λ	load factor	m/s
U_v	superficial vapour velocity	m/s
U_L	superficial liquid velocity	m/s
ρ_v	density of vapour	kg/m ³
ρ_L	density of liquid	kg/m ³
φ	flow parameter	—
H_{ov}	overall height of transfer unit, basis vapour	m
W_a	equivalent air velocity	m/s

$$\rho_v U_v^2 \approx \lambda^2 \rho_L \quad W_a \approx \lambda \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_a}} \quad U_v \sqrt{\rho_v} \approx \lambda \sqrt{\rho_L}$$

Summary of contributions to the informal discussion meeting on the subject of plate efficiency, held in Runcorn on 21st June 1966

The performance of alternative tray types is usually compared by consideration of overall tray efficiency. This term may be defined basically as the ratio of the actual separation occurring to that which would have occurred if the liquid and vapour phases leaving the tray were in thermodynamic equilibrium.

Because of difficulties in precisely defining this thermodynamic relationship for systems other than simple, a number of alternative definitions of plate efficiencies have arisen, varying to the extent in which they incorporate simplifying assumptions. The definitions by MURPHREE, HAUSEN and STANDART were critically discussed and it was shown that in the general case Standart's efficiency is the most satisfactory. The Hausen equation is variable with constant molar overflow conditions, but the Murphree efficiency, which still tends to be the most widely used definition, has in it the disadvantage that the mass balance is not satisfied.

The overall tray efficiency, irrespective of its definition, is influenced by many variables, some of which are functions of the tray type and some of which are independent. It is again important, when making comparisons of results from different trays operating on different systems, to know how these various factors influence performance. A considerable part of the meeting was devoted therefore to discussing work to this end.

A main theme of the meeting turned out to be the existence of two distinct regions of dispersion on a tray, characterised by having either the vapour or the liquid as the continuous phase. Between these two regions there exists a transition regime in which phase inversion occurs. It was shown that the relationship between tray efficiency and slot velocity differed in the

two principal regimes. The efficiency using a surface tension positive system decreased with increase in hole velocity. The negative system showed a less pronounced effect, and the efficiency increased with hole velocity using a low weir height. Visually the increase in hole velocity corresponded to a transition from a breaking down of the cellular foam into spray, viz. the transition from liquid continuous to vapour continuous. In the case of the negative system the efficiency increased with increasing velocity with a low weir because of the decrease in drop size and corresponding increase in interfacial area. It was interesting to note that in the case of the positive systems significant mass transfer occurred in the downcomer.

Results reported using an air-water system showed agreement with those given above. The tray efficiency decreased with increasing hole velocity in the liquid continuous phase, and increased with increasing hole velocity in the gas continuous regime.

A short part of the discussions was concerned with the use of data from air-water systems to predict distillation efficiency for other two-phase systems. It was shown that correcting by use of the Schmidt number alone in applying tray efficiency

data from one two-phase system to another is satisfactory only for liquid continuous (bubbling regime). For gas continuous (spray regime) interfacial area depends on surface tension of the system; therefore in addition to the Schmidt number correction also a surface tension correction has to be applied in this case.

A further contribution considered work which had attempted to isolate the effect of surface tension variation on mass transfer resistance by keeping the interfacial area between liquid and vapour fixed whilst varying the system surface tension. The surface tension positive system was claimed to show a higher mass transfer coefficient under the same operating conditions than a negative system.

An analysis was developed to show how the effect of entrainment on plate efficiency could be calculated using fewer assumptions than those made by earlier workers. This method made allowance for the mass transfer occurring between the entrained drops and the vapour.

The overall conclusion of the discussion was that tray efficiency is determined by the properties of the system and of the tray but also depends very much on the type of dispersion.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH Zürich

Sitzung vom 22. März 1967

Prof. Dr. D. BRAUN (Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt), *Untersuchungen über die thermische Stabilität von Polyvinylchlorid*

Polyvinylchlorid (PVC) gehört neben den Polyolefinen und den Polystyrolen zu den technisch wichtigsten thermoplastischen Kunststoffen. In der Praxis bereitet jedoch die bekannte Instabilität dieses Polymeren gegenüber der Einwirkung von Licht und Wärme beträchtliche Schwierigkeiten bei der Verarbeitung. Der thermische Abbau von Polyvinylchlorid, der oberhalb von etwa 120°C mit gut meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, besteht in inerter Atmosphäre hauptsächlich in einer Chlorwasserstoffabspaltung unter weitgehender Erhaltung der Kohlenstoffhauptkette. Dabei bilden sich im Polymeren mehr oder weniger lange Polyensequenzen, die für die auftretenden Verfärbungen verantwortlich sind. Bisher sind jedoch weder die Ursachen der geringen thermischen Stabilität von Polyvinylchlorid noch der Mechanismus der Chlorwasserstoffabspaltung eindeutig geklärt.

Als Beitrag zur Erforschung des Abbaues von Polyvinylchlorid wurde die Länge und die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen langen Polyensequenzen mit Hilfe der Spektren im sichtbaren und im Ultraviolettgebiet untersucht. Thermisch abgebautes Polyvinylchlorid besitzt in diesem Spektralbereich etwa 10 bis 12 einzelne, nicht sehr stark aufgelöste Absorptionsmaxima. Mit Hilfe von niedermolekularen Polyenen als Modellverbindungen lassen sich die einzelnen Maxima in abgebautem Polyvinylchlorid den Hauptbanden von Polyensequenzen verschiedener Länge zuordnen. Für den Zusammenhang zwischen der Zahl der konjugierten Doppelbindungen n und der Wellenlänge λ des langwelligsten Absorptionsmaximums einer Polyensequenz gilt die bekannte Wurzelbeziehung:

$$\lambda \sim \sqrt{n}.$$

Ferner ist der Extinktionskoeffizient ϵ_n der Hauptbande eines Polyens der Zahl der konjugierten Doppelbindungen n direkt proportional:

$$\epsilon_n = \epsilon_g \cdot n.$$

Sofern die aus dem Polymeren abgespaltene Chlorwasserstoffmenge aus entsprechenden Messungen bekannt ist, läßt sich

dann aus den Spektren bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes die relative Häufigkeit der einzelnen Polyensequenzen ermitteln. Außerdem kann auch der Umsatzanteil für die Bildung der verschiedenen Polyensequenzen an der gesamten Chlorwasserstoffabspaltung berechnet werden.

In thermisch bis zu etwa 1% abgebautem Polyvinylchlorid (bezogen auf den im unzersetzten Polymeren enthaltenen Chlorwasserstoff) sind die kürzesten Polyensequenzen mit bis zu etwa 5 bis 8 konjugierten Doppelbindungen am häufigsten vertreten. Mit zunehmender Zahl an Doppelbindungen nimmt die Häufigkeit der Polyensequenzen rasch ab; die längsten Sequenzen besitzen etwa 25 bis 30 Doppelbindungen. Mit zunehmender Dauer des Abbaues nimmt die insgesamt abgespaltene Chlorwasserstoffmenge erwartungsgemäß zu. Die Verteilung der Polyensequenzlängen ändert sich nicht grundlegend bis zu einem Umsatz von etwa 3%, der jedoch schon außerhalb des technisch interessanten Bereichs liegt, da das Polymere dann bereits nahezu schwarz ist.

Der thermische Abbau von Kopolymeren aus Vinylchlorid mit halogenfreien Komonomeren (Fumarsäurediäthylester, Isobutyl, Vinylisobutyläther) erfolgt deutlich schneller als der von reinem Polyvinylchlorid; hierbei entstehen in den Polymerketten schon bei kleinen Gehalten an Komonomerbausteinen wesentlich kürzere mittlere Polyensequenzen als in Polyvinylchlorid bei gleichem Abbaumsatz. Deshalb erscheinen alle derartigen Kopolymeren gegenüber reinem Polyvinylchlorid bei gleicher Chlorwasserstoffabspaltung wesentlich heller gefärbt.

Aus dem Abbauverhalten von Kopolymeren aus Vinylchlorid und Vinylbromid bzw. 2-Chlorpropen lassen sich Schlüsse auf die Startstellen der Chlorwasserstoffabspaltung ziehen. Daraus und aus Untersuchungen an niedermolekularen Modellen für «Fehlstellen» in den Polyvinylchloridmolekülen ergibt sich, daß vermutlich neben eventuellen Verzweigungen insbesondere isolierte Kohlenstoffdoppelbindungen in den Polymerketten als Ursache der geringen thermischen Stabilität von Polyvinylchlorid anzusehen sind.

Der Vortragende berichtete schließlich über die Möglichkeiten zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Polyvinylchlorid durch Einbau von stabilisierend wirkenden Gruppen in die Polymerketten. Bisher ist eine solche «innere Stabilisierung» nur in wenigen Fällen möglich gewesen. Ein Beispiel

hierfür sind Kopolymere aus Vinylchlorid mit sehr kleinen Anteilen an Blei-(II)-undecylenat



Solche Kopolymere spalten in der Wärme wesentlich langsamer Chlorwasserstoff ab als reines Polyvinylchlorid, wobei gleichzeitig nur relativ kurze Polyensequenzen entstehen.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 26. April 1967

O. HOFFMANN-OSTENHOF (Biochemische Abteilung, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Österreich), *Biosynthese und Stoffwechsel der Cyclite*

Im Gegensatz zu früheren Auffassungen deuten alle zur Zeit vorliegenden Befunde dahin, daß sämtliche Organismen, die zur Biosynthese von *myo*-Inositol imstande sind, diesen Cyclitol auf die gleiche Weise produzieren. Der dafür verantwortliche Mechanismus entspricht in seinen Grundzügen den schon seinerzeit von MAQUENNE und später von H. O. L. FISCHER geäußerten Vorstellungen. D-Glucose wird durch eine Art intramolekulare Aldolkondensation zwischen C-1 und C-6 zyklisiert. Genauere enzymologische Studien aus unseren und anderen Laboratorien, die an Präparaten aus *Candida utilis*, *Neurospora crassa* und Rattentestes vorgenommen wurden, zeigten, daß D-Glucose-6-phosphat und L-*myo*-Inositol-1-phosphat Zwischenprodukte der Überführung von D-Glucose zu *myo*-Inositol darstellen. Die Zyklisierung von D-Glucose-6-phosphat zum L-*myo*-Inositol-1-phosphat scheint, wie Versuche an Enzympräparationen aus *Candida utilis* zeigen, durch ein einheitliches Enzymprotein bewirkt zu werden, daß NAD^+ als Coenzym benötigt. Die Rolle von NAD^+ bei dieser Reaktion ist schwer zu deuten, da Substrat und Produkt auf der gleichen Oxydationsstufe stehen und auch spektrophotometrisch keine intermediäre Bildung von NADH beobachtet werden kann. Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse, die mit Hilfe von verschiedenen markierten radioaktiven Vorstufen durchgeführt wurden, machen es wahrscheinlich, daß D-Glucose-6-phosphat primär in der 5-Stellung zur entsprechenden Ketoverbindung oxydiert wird, welche dann durch intramolekulare Aldolkondensation zyklisiert. Das zu postulierende Zwischenprodukt, das L-2-O-Phospho-2,4,6/3,5-pentahydroxycyclohexanon sollte dann zu L-*myo*-Inositol-1-phosphat reduziert werden. Diese Oxydoreduktionsvorgänge verlaufen offenbar unter fester Bindung an das Enzym; es ist z. B. nicht möglich, die Enzymwirkung durch Zugabe eines Systems (Lactat-Dehydrogenase und Pyruvat), das intermediär entstehendes NADH abfangen sollte, zu hemmen. Analoge Verhältnisse finden sich bei manchen anderen Enzymen, so z. B. bei der UDP-Glucose-4-epimerase (Galaktowaldenase).

Die Biosynthese der in der Natur vorkommenden Isomeren des *myo*-Inosit (Scyllitol, D- und L-Inositol) und ihrer Methyläther verläuft über *myo*-Inositol. Bei der Bildung von D-Pinit und D-Inositol muß primär die 5-Stellung des *myo*-Inosit methyliert werden. Das Produkt, der Sequoyit, wird mit Hilfe eines NAD^+ -spezifischen Enzyms zu der entsprechenden Ketoverbindung dehydrogeniert, die dann durch ein anderes Enzym mit NADPH als Wasserstoffdonor zu D-Pinit reduziert wird. Die Pflanze kann schließlich D-Pinit – anscheinend oxydativ – zu D-Inositol entmethylieren. Pflanzen, welche L-Inositol oder Scyllitol enthalten, scheinen hingegen *myo*-Inositol direkt zu diesen Isomeren zu epimerisieren, wie das im Falle von Scyllitol auch im tierischen Gewebe von POSTERNAK gezeigt wurde.

Die Bildung der zahlreichen Methyläther der Inosite in der Natur erfolgt offenbar allgemein enzymatisch mit S-Adenosylmethionin als Methylendonator. Die dafür verantwortlichen Enzyme scheinen streng spezifisch zu sein; auf Grund der vorliegenden Befunde müssen zumindest fünf für Cyclitol spezifische Methyltransferasen postuliert werden.

Versuche über die Biosynthese der Phytinsäure, des Hexaphosphorsäureesters des *myo*-Inosit, in höheren Pflanzen ergaben, daß – zumindest in jüngeren Pflanzen – ein direkter Übergang von *myo*-Inositol in Phytinsäure nicht stattfindet. Vorgegebener $2\text{-}^3\text{H}$ -*myo*-Inositol wurde in junge Senf- oder Bohnenpflänzchen infundiert. Die daraus isolierte Phytinsäure enthielt die Markierung weitgehend auf die verschiedenen Positionen verteilt, was auf einen intermediären Abbau des *myo*-Inositolmoleküls schließen läßt. Bei älteren Pflanzen war hingegen der größte Teil der Aktivität tatsächlich an C-2 lokalisiert. Bei Versuchen mit selektiv markierter D-Glucose an jüngeren Pflanzen wurde allerdings in dem aus der entstandenen Phytinsäure hergestellten *myo*-Inositol eine Aktivitätsverteilung gefunden, die genau derjenigen bei der Biosynthese von freiem *myo*-Inositol entspricht. Dies läßt auf einen gemeinsamen Vorläufer schließen, der wahrscheinlich mit L-*myo*-Inositol-1-phosphat identisch ist. Die Deutung der vorliegenden Befunde, die auch durch enzymologische Ergebnisse gestützt werden, ist, daß alle Phytinsäure synthetisierenden Pflanzen zur Phosphorylierung von L-*myo*-Inositol-1-phosphat zu Phytinsäure befähigt sind. Während aber ältere Pflanzen eine Kinase besitzen, welche *myo*-Inositol zu L-*myo*-Inositol-1-phosphat phosphoryliert, fehlt diese in den jungen Pflanzen.

Versuche über die Biosynthese der in der Natur vorkommenden Cyclohexanpentole Viburnin und Quercitol sowie des Cyclohexentetrols Leucanthemol ergaben, daß diese drei Cyclite offenbar nicht aus anderen bekannten Cycliten entstehen. Es scheinen hier für jede einzelne Substanz eigene Aufbaumechanismen aus D-Glucose zu existieren, wobei die vorliegenden Befunde darauf schließen lassen, daß dabei komplizierte Epimerisierungsreaktionen beteiligt sind.

Wie bereits CHARALAMPOUS zeigen konnte, wird *myo*-Inositol im tierischen Organismus durch eine *myo*-Inositol-Oxygenase zu D-Glucuronsäure oxydiert. In der Hefe *Schwanniomyces occidentalis*, welche auf *myo*-Inositol als einziger Kohlenstoffquelle wachsen kann, konnte ein gleichartiges, induzierbares Enzym nachgewiesen werden. Der weitere Abbau verläuft über L-Gulonsäure, 3-Keto-L-Gulonsäure, L-Xylulose, Xylitol, D-Xylulose, D-Xylulose-5-phosphat und den Pentosephosphatzyklus. Alle an diesem Abbauweg beteiligten Enzyme wurden charakterisiert.

Nach LOEWUS und ALBERSHEIM ist *myo*-Inositol ein wichtiger Vorläufer von Pektinen und Hemicellulosen. In unserem Laboratorium wurde aus unreifen Erdbeeren und Haferkeimlingen eine *myo*-Inositol-Oxygenase isoliert, welche offenbar für den ersten Schritt der Überführung von *myo*-Inositol in die Polysaccharide verantwortlich ist. Die weiteren Enzyme, die von D-Glucuronsäure über UDP-D-Glucuronsäure und UDP-D-Galakturonsäure zum Pektin führen, sind bekannt.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei höheren Tieren und bei der von uns untersuchten Hefe verläuft der oxydative Abbau von *myo*-Inositol in Bakterien nicht durch direkte Ringspaltung. Wie MAGASANIK und seine Schule zeigten, ist hier der erste Schritt die Bildung von 2,4,6/3,5-Pentahydroxycyclohexanon, das im Falle von *Aerobacter aerogenes* über weitere Zwischenstufen zu einer 3-Desoxyhexulonsäure abgebaut wird. Wir untersuchen zur Zeit den Abbau von *myo*-Inositol in *Pseudomonas beijerinckii*, der unter bestimmten Bedingungen *myo*-Inositol in chinonartige Verbindungen (Rhodizonsäure und Tetrahydroxybenzochinon) überführt. Hier sind sicher 2,4,6/3,5-Pentahydroxycyclohexanon und möglicherweise Hexahydroxybenzol Zwischenverbindungen.

Die hier berichteten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit A. SIVAK, C. JUNGWIRTH, G. BILLEK, H. KINDL, R. SCHOLDA, P. DWORSKY, J. BIEDL-NEUBACHER, E. THONET, G. J. KREMLICKA, K. M. GRUENER, G. HAUSKA, E. MOLINARI, H. HOFMANN und I. WAGNER erhalten. Unsere Arbeiten wurden durch Förderungsbeiträge der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft, Wien, in dankenswerter Weise unterstützt. Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1967, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	März 1967	Total Jan.-März 1967	März 1966	Total Jan.-März 1966	März 1967	Total Jan.-März 1967	März 1966	Total Jan.-März 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4052	12 187	4611	10534	16039	45633	16227	42519
Organische chemische Erzeugnisse	29	88079	264778	81166	212904	56889	163579	48175	132503
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	56218	162866	52797	151405	10096	31825	11305	27675
Düngemittel	31a	39	517	259	1169	3855	10785	2808	9263
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	56051	162438	60693	160705	11715	34104	9680	27490
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11819	34641	10196	27388	7006	19829	7784	19305
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5823	16437	5627	16242	4587	11942	4181	10914
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	546	1860	791	1845	1966	4636	1654	4636
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	292	1385	426	697	317	1000	268	970
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	48	124	37	76	572	1540	597	1443
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	25960	64566	22816	54482	9910	26648	15628	32455
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	15625	42903	14594	38186	30599	84122	29074	74332
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	3709	9601	3539	9858	16162	45045	17074	41912
Total		268261	774303	257552	685491	169713	480688	164455	425417

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 4,2 % + 13,0 %

+ 3,2 % + 13,0 %

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 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 März 1967, kumulativ für Januar-März 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1967	März 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1966
Maschinen und Apparate	276 983	22,0	768 171	273 751	22,0	737 175
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	76 767	6,1	209 300	63 811	5,1	190 662
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 003	4,0	145 745	51 311	4,1	137 173
Diverse Fahrzeuge	7 600	0,6	20 503	9 108	0,7	24 840
Diverse Metalle	72 983	5,8	215 850	80 567	6,5	216 529
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	45 021	3,6	117 154	49 600	4,0	126 869
Uhren	177 063	14,0	466 353	169 735	13,7	424 868
Chemische Erzeugnisse	268 261	21,3	774 303	257 552	20,8	685 491
Textilien*	125 488	10,0	365 211	129 772	10,5	359 702
Erzeugnisse übriger Industrien	158 900	12,6	443 616	156 591	12,6	405 020
Total	1 260 069	100,0	3 526 206	1 241 798	100,0	3 308 329

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 1,5 %

+ 6,6 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-März 1967	März 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-März 1966
Maschinen und Apparate	154 929	10,1	433 018	160 427	10,5	433 972
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 659	4,6	203 981	65 725	4,3	182 519
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 157	2,0	89 790	29 955	2,0	83 270
Diverse Fahrzeuge	158 078	10,4	404 250	150 784	9,9	411 285
Diverse Metalle	165 732	10,9	481 123	181 108	11,9	476 326
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	61 058	4,0	182 552	60 406	3,9	136 490
Uhren	9 098	0,6	24 132	8 278	0,5	19 391
Chemische Erzeugnisse	169 713	11,1	480 688	164 455	10,8	425 417
Textilien*	156 269	10,2	471 818	155 480	10,2	408 687
Erzeugnisse übriger Industrien	551 174	36,1	1 558 266	549 614	36,0	1 505 645
Total	1 526 867	100,0	4 329 618	1 526 232	100,0	4 083 002

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 0,04 %

+ 6,0 %

* Ohne Position 5910.01

Portugal

Nach der Verordnung Nr. 22594 vom 27. März 1967 dürfen pvc-Emulsionen im Rahmen des *draw-back*-Systems zollfrei eingeführt werden, sofern sie zur Herstellung von Plastikstoffen verwendet werden, die für die Ausfuhr bestimmt sind.

Kongo (Kinshasa)

Mit Rücksicht auf den drückenden Warenmangel dürfen die kongolesischen Importeure neuerdings wieder Lizenzanträge einreichen. Der Importeur hat ein Depot zu leisten, in das 40 % des *cost-and-freight*-Gegenwertes der einzuführenden Ware eingebracht werden müssen. Ferner ist eine Abgabe von 10 % des Wertes der bewilligten Importquote an den Fonds National de Crédit Agricole et Artisanal zu bezahlen.

Mali

Laut Bekanntgabe des Handelsministeriums werden künftig an private Antragsteller keine Einfuhrbewilligungen mehr erteilt. In Sonderfällen ist die Zustimmung des Regierungschefs erforderlich.

Kamerun

Wie die Regierung bekanntgab, beabsichtigt sie, ein neues System für die Einfuhrlizenzierung einzuführen. So sollen in Zukunft alle Einfuhren ohne Unterschied des Herkunftslandes der Lizenzpflicht unterliegen. Dabei müssen die Importeure sich bei einer Kontingentskommission registrieren lassen.

Libanon

Einer Verlautbarung des Wirtschaftsministeriums ist zu entnehmen, daß ab 1. Mai 1967 für alle Einfuhren von den Lieferfirmen ausgestellte legalisierte Ursprungszeugnisse erforderlich sind.

Südvietnam

Die Regierung hat die Einfuhr von Medikamenten neu geregelt. Während bisher zwei Drittel der Einfuhren aus den Devisenbeständen der USA-Hilfe bezahlt werden konnten, ist dieses Verhältnis nunmehr 50 : 50. Von dieser neuen Regelung sind Antibiotika und bestimmte Rohstoffe ausgenommen.

Rhodesien

Im Parlament wurde die Vereinheitlichung des Einfuhrzolltarifs verkündet, die am 10. Februar 1967 in Kraft trat. Der Vier-Spalten-Tarif (A-D) wurde in einen einspaltigen Tarif umgewandelt, indem die Spalten A, C und D aufgehoben und nur noch die Spalte B für gültig erklärt wurde. Nach der Spalte B, die nunmehr mit einigen Ausnahmen für alle Länder gilt, wurde bisher der Zoll für Waren aus Großbritannien und den GATT-Ländern erhoben. Damit wurden die verschiedenen Commonwealth-Ländern zugestandenen Präferenzzölle aufgehoben.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung. Von G. GOTTSCHALK. Analytische Chemie in Theorie und Praxis, herausgegeben von E. BLASIUS und G. GOTTSCHALK, Band 1. XVI + 188 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1966. Kartiert DM 21,60. – Neben ihrer ureigensten Domäne, den chemischen Laboratorien der Universitäten und technischen Hochschulen sowie der chemischen Industrie, erweist sich eine einwandfreie chemische Materialprüfung auch bei einer Reihe von Nebengebieten, wie Wasser- und Luftverschmutzung, der Nahrungsmittelindustrie sowie der medizinischen Heilmittel, von größter Bedeutung. – Es ist dem Autor hoch anzurechnen, daß er sich der großen Mühe unterzogen hat, den mit chemischen Analysen Betrauten ausführlich und klar die Grundlagen

beizubringen, insbesondere die neueren Ordnungs- und Denkprinzipien zu übermitteln und dieselben an 38 typischen, systematisch aufgebauten, praktischen Beispielen, die wiederum Anregungen geben für andere, ähnlich gelagerte Fälle, zu erläutern. – Das Buch gliedert sich in die Hauptkapitel: 1. Allgemeines; 2. Bewertungsgrößen von Prüfverfahren; 3. Mathematisch-statistische Grundlagen; 4. Grundlagen der Probenbeurteilung; 5. Grundlagen der Objektbewertung und 6. Anhang (in Tabellenform). – Der pädagogisch vorzüglich aufgebaute Lehrstoff, der zum Teil an den Leser nicht geringe Anforderungen stellt, bildet für den an neuen grundlegenden Methoden interessierten Chemiker ein wertvolles Hilfsmittel, das er gerne und oft zu Rate ziehen wird.

M. Brunner

Chemie des Ingenieurs, Grundlagen zur Anwendung und Technik. Von E. BRANDENBERGER. 2., verbesserte Auflage. VIII + 291 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 34,-. – Die zweite Auflage des erstmals im Jahre 1958 erschienenen Werkes ist in verschiedenen Kapiteln erweitert und ergänzt worden, ohne aber den bewährten Grundaufbau zu verändern. Damit bietet das Buch eine wertvolle Zusammenstellung der den Ingenieur interessierenden Grundlagen der Chemie, wie sie sich ihm als Hilfswissenschaft darstellt. In einem ersten Teil, als Lehre der Stoffe bezeichnet, sind, ausgehend von den allgemeinen Grundlagen über den Atombau und die wichtigsten Molekülverbindungen, im besonderen auch Salze, keramische Werkstoffe und anorganische Bindemittel sowie die organischen makromolekularen Verbindungen behandelt. Der zweite Teil befaßt sich mit der Lehre der chemischen Reaktionen. Es wird dabei systematisch anhand von zahlreichen praktischen Beispielen aus dem gesamten Bereich der technischen Chemie auf die chemischen und physikalisch-chemischen Merkmale der verschiedenen Arten von Reaktionen eingegangen. Die den Ingenieur im speziellen interessierenden chemischen Prozesse stehen dabei im Vordergrund. Von ganz besonderem Wert sind die zahlreichen übersichtlichen, zusammenfassenden Tabellen, die in gedrängter Form den Text bereichernd ergänzen. Die auf den neuesten Stand ausgebaute Literatur, die vornehmlich Lehrbücher aus den betreffenden Spezialgebieten beinhaltet, ist für jeden Leser, der sich in die Materie vertiefen will, recht wertvoll. Auch dieser zweiten Auflage ist ein voller Erfolg in weitesten Kreisen sehr zu wünschen.
A. Guyer jr.

Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms. Von E. S. AMIS. XII + 326 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden \$ 10.50. – Dieses Buch stellt die gegenwärtigen Kenntnisse der Beeinflussung von Verlauf und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen durch Lösungsmittel zusammen. Es behandelt somit einen Problemkreis, der für die gesamte chemische Wissenschaft, nicht zuletzt für die präparative organische Chemie, grundlegend und wichtig ist. Die Darstellung des Stoffes erfolgt, wenn immer die Möglichkeit dazu besteht, mathematisch. Dies macht das Lesen des Buches für mathematisch wenig geschulte Chemiker nicht leicht. Im ersten, fünf Kapitel umfassenden Teil des Buches wird der Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionen zwischen verschiedenen Ladungsarten (Ionen, Dipole) diskutiert. In den folgenden Kapiteln werden Reaktivitätsbeziehungen, wie diejenigen von HAMMETT, TAFT, SWAIN u. a., besprochen. Die beiden abschließenden Kapitel handeln vom Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionen, wie z. B. Solvolyse-Vorgänge, Nitrierung u. a. – Das Buch wendet sich insbesondere an den theoretisch interessierten Chemiker; die Belange der präparativen Chemie werden nur wenig berücksichtigt. Wenn auf Mängel hingewiesen werden darf, so muß erwähnt werden, daß Begriffe wie «inductomeric» und «electromeric» nicht in «inductometric» und «electrometric» (z. B. S. 157) umgeformt werden sollten. Wenn auch die zahlreichen und gut ausgewählten Literaturzitate sehr willkommen sind, so wäre im Interesse der Präzisierung erwünscht, daß das gleiche Zitat im gleichen Kapitel nur unter einer Nummer erscheint (Zitate 14 und 20 auf S. 181). Die Formel 6.19 (S. 155), welche die ursprüngliche Definition des Hammettschen ρ -Wertes referiert, sollte entsprechend der Formulierung in *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 96 korrigiert werden.

$$\rho = \frac{1}{\sigma T} \left(\frac{B_1}{D} + B_2 \right). \quad (1)$$

Aus (1) folgt, daß im Unterschied zur Formulierung auf S. 155 der Parameter B_1 unabhängig von B_2 ist. Die Gaskonstante R geht in den σ -Wert, nicht in den ρ -Wert ein. Mit diesen Hinweisen soll aber das hohe wissenschaftliche Niveau des Buches nicht geschmälert werden.
O. Schindler

Leitfaden moderner Methoden der Lebensmittelanalytik. Optische Methoden. Von H. G. MAIER. VIII + 69 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966. Broschiert DM 16,-. – Der im Vorwort als Taschenbuch bezeichnete Leitfaden wurde auf Grund von Erfahrungen während eines Praktikums am Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie in Frankfurt am Main zusammengetragen. Er enthält theoretische Betrachtungen und praktische Aufgabenstellungen über Absorptionsmessung, Fluorimetrie, Flammenphotometrie, Polarimetrie und Refraktometrie. Leider fehlt eine heute unerläßliche Beschreibung der Atomabsorptionsmethode und ein Vergleich von deren analytischen Möglichkeiten mit denjenigen der Flammenphotometrie. Das Büchlein zeichnet sich zudem durch eine gewisse Ziellosigkeit aus. Weder kommen der theoretisch Interessierte noch der praktische

Analytiker, welcher auf wirkliche neue methodische Möglichkeiten erpicht ist, so recht auf die Rechnung. – Dazu kommt, daß die beschriebenen Methoden nicht gerade sonderlich originell sind (Untersuchung eines Fettgemisches mittels Refraktometrie) oder in der Lebensmittelanalytik kaum Bedeutung besitzen (Eichung von Pipetten durch Kolorimetrie von Farbstofflösungen). Die Angabe (S. 11), wonach Petroläther bis auf 195 nm hinunter optisch durchlässig sei, ist zudem unrichtig. Wegen seines Aromatengehaltes eignet sich Petroläther ausgesprochen nicht als Lösungsmittel im UV. – Ferner gehen Apparatebeschreibungen selten über den Umfang der firmaeigenen Betriebsanleitungen hinaus, so daß auch in dieser Hinsicht die Bedeutung des Büchleins leider nur darin liegt, daß es eben gerade als Anleitung für das Praktikum dienen kann, aus dem es hervorgegangen ist.
E. Baumgartner

Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 1: The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium. By A. N. NESMEYANOV and R. A. SOKOLIK. XIII + 628 pages. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. Fr. 143,-. – The two standard works on metalloorganic chemistry, F. RUNGE's *Organometallverbindungen* and *Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen* by E. KRAUSE and A. V. GROSSE, published in 1932 and 1937, respectively, are unobtainable except in well-established libraries. Anyone even remotely familiar with chemistry is aware of the literature explosion which has occurred in organometallic chemistry beginning in the early 1950's. Consequently, an enormous gap has opened in this area; and A. N. NESMEYANOV and K. A. KOCHESHKOV have assumed the monumental task of closing it by editing a multi-volume reference series on the subject. Vol. 2: *The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium*, Vol. 3: *The Organic Compounds of Zinc and Cadmium* are to appear shortly; and Vol. 4: *The Organic Compounds of Mercury* will be published about the middle of the year. Subsequent volumes are in preparation. – The sections on organoboron and organoaluminum compounds dominate this first volume. The following arrangement of chapters describing the compounds of these and the other elements is logical and comprehensive: introduction (structure, nomenclature, general properties and reactions), syntheses, reactions (with experimental details), analytical procedures and extensive bibliographies. An author and subject index complete the volume. – In spite of its high cost this series is a chemical library requirement. The abundance of experimental detail and data on organometallic compounds ensure that these volumes will be used frequently. Further use as a reference source is certain; and as a reference this first volume is very easy to use.
H. H. Zeiss

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, quinzième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER et P. MALANGEAU. 350 pages. Masson & Cie, Paris 1967. Broché Fr. 96,-. – Cette quinzième série comprend les six articles suivants qui traitent principalement de l'application des méthodes instrumentales modernes à la chimie analytique: 1. *Le phénomène de fluorescence et ses applications analytiques* (R. BOURDON). Cet article, consacré surtout à l'étude du phénomène de fluorescence, sera suivi d'autres dans les prochaines séries. 2. *Problèmes de la recherche des substances étrangères des grains, farines et produits de transformation* (J. BURÉ et collaborateurs). Sujet très vaste comprenant non seulement les impuretés, mais encore tous les additifs. 3. *L'emploi des réactions enzymatiques dans l'établissement de la structure des polysaccharides* (R. DEDONDER). Elucidation de la structure fine des polysaccharides biologiques complexes. 4. *L'analyse instrumentale: développements récents, perspectives d'avenir* (J. LEFÈBRE). Revue des méthodes physiques actuellement en usage et description des procédés plus récents en plein essor. 5. *Progrès récents dans la chromatographie des substances naturelles macromoléculaires* (R. L. MUNIER). Chromatographie spécifique, d'exclusion-diffusion, de relargage et d'adsorption des substances naturelles. 6. *L'analyse organique fonctionnelle au service de la chimie organique de synthèse* (F. PELLERIN). Application de l'analyse fonctionnelle à la résolution des problèmes de mécanismes, de cinétique ou de structure des molécules.
R. Brochon

Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions, Vol. 1: Compounds of Transition Metals. 2nd edition. Edited by M. DUB. XVIII + 828 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Fr. 107.80. – The organic chemist has long had his basic reference work in "Beilstein"; and now both he and other chemists have a partial but thorough coverage of organometallic compounds in this volume on transition metals and

in two successive one now in preparation: Vol. 2: *Compounds of Germanium, Tin and Lead* and Vol. 3: *Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*. A separate, comprehensive formula index to all three volumes is to be prepared if sufficient interest on the part of users is shown. – The first volume of this series covers derivatives of the Group III–VIII transition metals in which organic groups and/or aromatic, cyclomatic (e.g. cyclopentadienyl), olefinic, acetylenic and organo-isocyanide ligands form sigma- and/or pi-bonds through carbon with the metal atoms. Metal carbonyls, cyanides and salts with cyanometal anions are not included. While it may be regretted that the carbonyls have not been considered, the reviewer would point out that this class of compounds has been described in a recent review. – Compilation and correlation of the organic derivatives of the transition metals are arranged as follows for each metal: sigma-bonded derivatives, cyclopentadienyl derivatives, pi-allyl derivatives, pi-complexes with aromatic ligands, pi-complexes with olefinic compounds, pi-complexes with acetylenic compounds, pi-complexes with organo-isocyanides, and organobimetallic compounds, including boron and silicon derivatives. The information includes preparation, properties, chemical reactions and applications. Literature coverage extends through 1964. – The aim of this compilation has been to provide a comprehensive, non-critical source of information concerning organometallic compounds. The author is to be congratulated on having achieved this objective. H. H. Zeiss

Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids. Theory and Experiments. Von R. D. COLEMAN, H. MARKOVITZ und W. NOLL. Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 5. XII + 130 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966. Gebunden DM 22,-. – Ein bemerkenswertes Buch! Eindrücke beim ersten Durchblättern: 1. «Ein schlankes Bändchen» (und ein tragbarer Preis). 2. Inhalt vielfältig: mathematische Formeln (enthaltend Tensoren, Funktionale u. dgl.), Bilder von Versuchen und Apparaten («Cone and plate»-Viscosimeter u. a.), chemische Substanzen (Polyisobutylen u. dgl.), historische und Literaturangaben, die Zeit von 1687 bis 1965 umfassend. 3. Für den Nichteingeweihten wohl recht unverhofft treten Worte wie «Natural Philosophy» in der Bezeichnung der Reihe auf, deren Band 5 das Buch bildet (siehe in diesem Zusammenhang: C. TRUESDELL, *Six Lectures on Modern Natural Philosophy*, Springer, 1966). – Zur Erläuterung des Titels und zur Kennzeichnung des Inhalts des Buches möge folgendes dienen: Vor etwa zehn Jahren hat W. NOLL, einer der drei Autoren, den Begriff «simple fluid» geschaffen und das «simple fluid» als mathematisches Objekt definiert. Damit wurden die Bemühungen verschiedener Forscher zu einem gewissen Abschluß gebracht, deren Ziel es war, das Verhalten immer «allgemeinerer Flüssigkeiten» rational zu erfassen. Ein Aspekt der Allgemeinheit, derjenige der nicht-konstanten Viskosität, gab diesen Flüssigkeiten den Namen «nicht-newtonisch», andere Aspekte sind das «Erinnerungsvermögen», die «normal stresses», usw. Der Begriff «simple fluid» ist nun einerseits so weit gefaßt, daß er fast alle diese allgemeinen Flüssigkeiten einschließt, andererseits kann das Verhalten der «simple fluids», für spezielle Versuchsbedingungen wenigstens (eben die «viscometric flows»), von einer konsequenten Theorie mathematisch exakt erfaßt werden. Das vorliegende Buch faßt einen Teil der hierher gehörenden Arbeiten zusammen und macht sie durch eine möglichst einfache Darstellung relativ leicht zugänglich. – Die Darstellung ist meisterhaft: klar, konzentriert, sorgfältig bis in die kleinsten Details. Das Buch ist «ein Muß» für diejenigen, welche Messungen an Flüssigkeiten, die nicht gerade nur newtonisch sind, durchzuführen haben, d. h. also auch für einzelne Chemiker. Darüber hinaus kann es allen denjenigen empfohlen werden, welche die Flüssigkeiten «lieben» und erfahren wollen, wie heute der Fachmann ihr Fließverhalten und damit in gewissem Sinne ihr Wesen erfassen und wiedergeben kann. Auch der mathematisch nicht so Gewandte (z. B. der Referent) kann sich am Buch freuen und in ihm vielfältige Belehrung finden, darüber hinaus führt ihm ein Anhang von 16 Seiten (selbst ein kleines Meisterwerk) die im Buch benutzten mathematischen Begriffe vor, so daß er sich nach und nach seinen Inhalt erarbeiten kann. F. Grün

X-Ray Diffraction Methods. Von E. W. NUFFIELD. XII + 409 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1966. Gebunden 100 s. – Das Buch gibt eine sehr gute Einführung in die elementaren Methoden der röntgenographischen Kristallstrukturbestimmung und ist für Studenten, welche sich in das Gebiet einarbeiten wollen, ein guter Leitfaden. Es bedeckt z. B. gerade ungefähr alle diejenigen Gebiete, welche der Referent in seinen elementaren Vorlesungen und Praktika durchnimmt. Folgende Kapitel werden besprochen: Natur und Er-

zeugung von Röntgenstrahlen, Beugung von Röntgenstrahlen, Auslösungen und Raumgruppenbestimmung [weshalb z. B. *P1* und *P1* mittels statistischer Methoden nicht auseinandergehalten werden können, ist dem Referenten im Hinblick auf den $[N(z)-z]$ -Test unklar], Pulvermethoden, Orientierung und Projektion von morphologisch gut ausgebildeten Kristallen, Laue-Methode, reziprokes Gitter, Präzessionsmethode, Dreh- und Schwenkmethode, Äquinklinations-Weissenberg-Methode, Einkristalldiffraktometer, allgemeine Methode der Kristallorientierung. In einem Anhang sind noch mathematische Ergänzungen und eine Tabelle zur Bestimmung der 120 Auslöschungseinheiten zusammengestellt. – Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich. W. Nowacki

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 11: *Hexanes to Ion Exchange*. 2nd Edition. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 899 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s). – Im vorliegenden 11. Band der KIRK-OTHMERschen *Encyclopedia of Chemical Technology*, der in erfreulich kurzer Zeit auf den 10. Band gefolgt ist, werden die Stichworte «Hexanes» bis «Ion Exchange» behandelt. Wie in den vorhergehenden Bänden sind die einzelnen Kapitel von Spezialisten aus Hochschulen und der Industrie (insgesamt 57) verfaßt. Die alphabetische Anordnung des Stoffes bringt natürlich gewisse Schwierigkeiten mit sich; so wird beispielsweise der «Indigo» unter den natürlichen Farbstoffen in Band 7 und die «Indigo-Derivate» im vorliegenden Band behandelt. Besonders lesenswert sind die Kapitel über «Hormones», «Hydrides», «Hydrocarbons» und «Hydrocarbon Oxidation». Von den übrigen Stichworten sind «Hydrogen Peroxide», «Hydroxylamine» und «Hypnotics» erwähnenswert. Weitere interessante Stichworte sind «Industrial Toxicology», die mit nur 16 Seiten der Bedeutung dieses Gebiets nicht Rechnung trägt, dann die «Inorganic High Polymers» und die sehr ausführlich beschriebenen «Insecticides». Der Band schließt mit «Ion Exchange», die ebenfalls vom modernsten Standpunkt aus behandelt werden. Druck und Ausstattung des Buches sind, wie in den früheren Bänden, vorzüglich. Auch der vorliegende 11. Band gibt einen ausgezeichneten Überblick über einige wichtige Gebiete der chemischen Technologie und kann jeder größeren Bibliothek zur Anschaffung empfohlen werden. H. Hopff

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Magnetism*, Vol. IIB. Von G. T. RADO und H. SUHL. XIV + 428 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden 128 s.
- The Palladium Hydrogen System*. Von F. A. LEWIS. XII + 178 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 45 s.
- Organic Photochemistry*, Vol. 1. Von O. L. CHAPMAN. XII + 339 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 15.75.
- Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen*. Von R. THEISEN und D. VOLLATH. 40 Seiten. Broschiert DM 22,-.
- More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*. Von A. J. BAKER, T. CAIRNS, G. EGLINTON und F. J. PRESTON. Spectroscopy in Education, Vol. 4. Verlag Heyden, London 1967. Broschiert \$ 4.00.
- La lutte contre la pollution des eaux douces*. Herausgegeben vom Conseil de l'Europe, 1966. 213 Seiten. Broschiert.
- Radiometric Titrations*. Von T. BRAUN und J. TÖLCYESSY. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 29. X + 168 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 55 s.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 5. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 859 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s).
- Crystal Structures*, Vol. 5. Von R. W. G. WYCKOFF. 2nd edition. VIII + 785 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 200 s.
- Non-Newtonian Flow and Heat Transfer*. Von A. H. P. SKELLAND. XVI + 469 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 140 s.
- Handbuch der analytischen Chemie*. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 3. Teil: *Quantitative Analyse*. Band 1b: *Elemente der 1. Nebengruppe II. Silber, Gold einschließlich Dokimasie*. Bearbeitet von H.-W. HAASE. VIII + 271 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 74,-.

- Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band V. Herausgegeben von W. FOERST. 280 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 38,-.
- Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. Von H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN. XIV + 522 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 59,-.
- Methods of Elemento-Organic Chemistry*. Herausgegeben von A. N. NESMEYANOV und K. A. KOCHESHKOV. Vol. 2: *The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium*. Von S. T. IOFFE und A. N. NESMEYANOV. X + 735 Seiten. North-Holland, Amsterdam 1967. Gebunden Fl. 100,-.
- Inorganic Hydrides*. Von B. I. SHAW. VII + 144 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 30 s.
- Introduction to Polymer Chemistry*. Von D. MARGERISON und G. C. EAST. XIV + 294 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 35 s.
- Fortschritte der chemischen Forschung*. Herausgegeben von E. HEILBRONNER, U. HOFMANN, K. SCHÄFER und G. WITTIG. Schriftleitung: F. BOSCHKE. Band 7, Heft 4: *Metallkomplexfarbstoffe*. 141 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Geheftet DM 48,-.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*. Neue Serie. Herausgegeben von K. H. HELL-WEGE. Gruppe II: *Atom- und Molekularphysik*. Band 3: *Lumineszenz organischer Substanzen*. Von A. SCHMILLEN und R. LEGLER. VIII + 416 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 196,-.
- Organometallic Compounds, Methods of Synthesis, Physical Constants, and Chemical Reactions*. Herausgegeben von M. DUB. Vol. II: *Compounds of Germanium, Tin and Lead including Biological Activity and Commercial Application*. 2. Auflage. Herausgegeben von R. W. WEISS. XX + 697 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-.
- Lehrbuch der organischen Chemie*, 3. Band. Von F. KLAGES. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. XX + 787 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Gebunden DM 114,-.
- Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*. Principles and Practice. Herausgegeben von G. EISENMAN. XII + 582 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 24.75.
- Qualitative Organic Chemical Analysis*. Von W. J. CRIDDLE und G. P. ELLIS. VIII + 119 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden 25 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Forontürkis S-BL, Forontürkis S-BL flüssig

Der neue Dispersionsfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, ist eine Ergänzung der besonders für das Hochtemperatur-Färbeverfahren, für den Thermosolprozeß und für den Druck auf Polyesterfasern empfohlenen Foron-S-Reihe. Forontürkis S-BL eignet sich außerdem für das Carrier- und HT-Verfahren auf Polyester/Wolle-Kreuzspulen. Mit seiner reinen, grünstichigen Nuance ist es auch ein wertvolles Kombinationselement für brillante Grüntöne. Färbungen und Drucke mit Forontürkis S-BL sind – selbst in hellen Tönen – gut lichtecht und sehr gut sublimierecht. Der neue Farbstoff ist weder alkali- noch reduktionsempfindlich und reserviert Wolle gut. Er ist neben ®Drimaren-Z-Farbstoffen sehr gut für das ®Drimafon-Z-Färbe- und Druckverfahren auf Polyester/Baumwoll-Mischgeweben geeignet. Musterkartennachträge 4386 und 4387.

® Forosynfarbstoffe

Eine neue Spezialität der SANDOZ AG zum Färben von Polyester/Wolle-Mischungen. Musterkarte 1488.

Seit Jahren haben sich ®Foron-Farbstoffe (für den Polyesteranteil) und Säure-, Lanasin- oder Lanasyneinfarbstoffe (für den Wollanteil) in der Färberei von Polyester/Wolle-Mischungen bestens bewährt. Die Erfahrungen mit dieser Kombination ausnützend, brachte nun die SANDOZ AG, Basel, ein neues, nuancenmäßig vollständiges Sortiment heraus, das sich aus bereits fertig gemischten Farbstoffen zusammensetzt. Die Komponenten der Forosynfarbstoffe, Foron-E- und Säurefarbstoffe, sind in ihrem Mischungsverhältnis auf eine Fasermischung aus 55% Polyesterfasern und 45% Wolle abgestimmt. Die Einzelfarbstoffe, als besonderer Vorteil aber auch Forosyn-Kombinationen, ergeben einwandfreie Ton-in-Ton-Färbungen, sowohl bei Kochtemperatur als auch bei 106°C. Das Einsatzgebiet für die neuen Farbstoffe erstreckt sich über Garne – hauptsächlich in Form von Kreuzspulen – und Stückware, die entweder auf dem Baumapparat oder auf der Haspelkufe gefärbt wird. – Das neue Sortiment umfaßt folgende Farbstoffe:

Forosyngebl 3 GL	Forosynbrillantviolett 3 R *
Forosyngebl 2 RL	Forosynblau BWL
Forosynbrillantorange R	Forosyngrün 2 GL *
Forosynorange 3 RL	Forosynbraun RL
Forosynscharlach GL	Forosyngrau 2 BL
Forosynrot BL *	Forosynmarineblau RL
Forosynbrillantrot 3 B	Forosynschwarz BL

* Die mit einem Stern bezeichneten Farbstoffe sind der SANDOZ AG in zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

Sie sind in der neuen Musterkarte in drei Farbtiefen auf Polyester/Wolle und in einer Farbtiefe auf reinem Polyestergewebe illustriert; ihre Einsatzgebiete und besonderen Eigenschaften sind in kurzen Bemerkungen dargelegt. Eine Anzahl wichtiger Echtheiten vervollständigt die Angaben. Wie sich die Forosynfarbstoffe für Kombinationsfärbungen einsetzen lassen, zeigen dreißig Beispiele am Schluß der Musterkarte.

Im Text sind die Vorbereitung des Färbegutes, das Dispergieren der Farbstoffe und die Färbeverfahren beschrieben. Nuancieren, Nachbehandlung sowie Wissenswertes über Kombinationsfärbungen werden in gesonderten Abschnitten behandelt.

®Cibacronorange 4 R-A, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues, reines, rotstichiges Orangebraun und interessant als Basis für Beige- und Brauntöne. Der neue Reaktivfarbstoff eignet sich für Färbung und Druck auf nativen und regenerierten Cellulosefasern. Nuancenmäßig liegt Cibacronorange 4 R-A bei Cibacronbraun 3 GR-A, ist diesem jedoch vor allem in der kontinuierlichen Applikation echtheitsmäßig überlegen. Hervorzuheben sind die guten Licht- und Chlor- sowie die sehr guten Naßechtheiten. Das Produkt ist sehr gut löslich und besitzt eine ausgezeichnete Beständigkeit in Druckpasten.

®Lyofix ASL ist ein Aminoplast-Vorkondensat zur Erzielung waschechter Griff- und Steifappreturen auf Cellulosefasern. In Kombination mit Knitterfestausrüstungen verleiht Lyofix ASL den Geweben eine ausgezeichnete Sprungelastizität. Das Produkt, eine klare, farblose Flüssigkeit, ist mit Wasser beliebig verdünnbar und zeichnet sich durch seine gute Lagerbeständigkeit und Badstabilität aus. Lyofix-ASL-Appreturen sind waschecht.

® Registrierte Marke.

Osmometer

Die Membran-Osmometrie gestattet es, Molekulargewichte im Bereich zwischen 20 000 und 1 000 000 zu messen, kolloidosmotische Drucke zu bestimmen und physiologische Messungen durchzuführen. Bei einem neuen Membran-Osmometer wird in einer thermostatisierten Meßzelle, die an eine Universalmeßbrücke angeschlossen ist, der osmotische Druck mit einer Genauigkeit von 0,5% gemessen. Zur Registrierung kann ein Kompensations-Streifenblattschreiber angeschlossen werden. Das Dampfdruck-Osmometer aus dem gleichen Hause kann nun mit einer kontinuierlichen Temperatureinstellung zwischen 25 und 120°C sowie mit korrosionsfesten Meßzellen – vergoldet oder aus V4A-Stahl – geliefert werden. Hierüber unterrichtet ein Prospektblatt. *Wissenschaftlicher Gerätebau Dr.-Ing. Herbert Knauer, 1 Berlin 33, Davoser Straße 2b.*

**Professor Dr. August Guyer
zum 70. Geburtstag und
zur Emeritierung**

Am 29. Juli 1967 feiert Prof. Dr. August Guyer seinen 70. Geburtstag, und am 30. September dieses Jahres wird er von seinem Lehrstuhl für Anorganisch-Chemische Technologie, den er während 36½ Jahren innegehabt hat, endgültig Abschied nehmen. Als ehemaligem Schüler, langjährigem Mitarbeiter und Freund während bald vier Jahrzehnten sei es mir gestattet, auch im Namen von Kollegen, Mitarbeitern und ehemaligen Schülern dem Jubilar den Dank für das in diesem Zeitraum Geleistete abzustatten und die ihm dafür gebührende hohe Anerkennung auszusprechen.

So vielfältig und interessant wie die Ausbildung und die ersten Jahre beruflicher Tätigkeit des jungen Chemikers waren, genauso abwechslungsreich gestaltete sich auch sein Wirken nach seiner Berufung als ordentlicher Professor an die Chemische Abteilung der ETH. Nachdem August Guyer nach Studienabschluß bei Prof. Dr. E. Winterstein am agrikulturchemischen Institut der ETH über ein Thema auf dem Gebiete der Alkaloide doktoriert hatte, folgte nach einer kurzen Tätigkeit in der Lebensmittelchemie der Übergang in die chemische Großindustrie. Die Jahre 1924-27 beim Verein für chemische und metallurgische Produktion in Außig an der Elbe (ČSSR) und noch mehr die Zeit von 1927-31 in Mährisch-Ostrau (ČSSR), wo er beim Bau der Tschechoslowakischen Stickstoffwerke an maßgebender Stelle, zuletzt als Direktor, tätig war, mögen bei ihm vor allem jene Fähigkeiten entwickelt haben, die für sein späteres Wirken an der Eidgenössischen Technischen Hochschule von Bedeutung waren. Diese Beweglichkeit des Geistes, die es ihm ermöglichte, ohne Schwierigkeiten von der rein wissenschaftlichen organischen Chemie in die technische Chemie, vorwiegend anorganischer Richtung, hinüberzuwechseln, zeichnete ihn während der ganzen Zeit seines Ordinariates aus. Unvoreingenommen setzte er sich mit jedem Problem, sei es fachlicher, sozialer, menschlicher Art, auseinander und versuchte, eine entsprechende Lösung zu finden. August Guyer war nicht der Typus des zurückgezogenen Gelehrten, sondern eines mitten im pulsierenden Leben stehenden Forschers, der mit wacher Aufmerksamkeit und feinem Fingerspitzengefühl die Strömungen und möglichen Entwicklungen seines Arbeitsgebietes registrierte und verfolgte. Diese Eigenschaften, die er sich dank seiner engen und ständigen Verbindung mit der Industrie stets zu erhalten wußte, waren es vor allem, die viele Absolventen der Chemischen Abteilung wie auch Interessenten aus der ganzen Welt bewogen, bei ihm zu doktorieren oder sich auf einem Spezialgebiet noch weiter auszubilden. Rund 300 Dissertationen sowie zahlreiche Publikationen und Patentanmeldungen legen davon Zeugnis ab.

Während in den ersten Jahren noch verschiedene Untersuchungen auf dem Gebiete der Düngemittel entstanden, konzentrierte sich seine Forschungstätigkeit später vor allem auf folgende Arbeitsgebiete:

*Reduktionen und Hydrierungen unter hohen Drucken
Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik heterogener und homogener Katalysen
Gasphasenoxydationen, Aminierungen, Carbonylierungen usw.
Untersuchungen auf dem Gebiete der Absorption und Chemosorption
Reaktionen in flüssigem Ammoniak u.a.m.*

Ein besonderes Anliegen war es August Guyer, der sich vor ungefähr zwei Jahrzehnten entwickelnden chemischen Verfahrenstechnik den ihr gebührenden Platz in Unterricht und Forschung zuzuweisen, wobei er vor allem bemüht war, eine für schweizerische Verhältnisse geeignete Lösung zu finden. Zahlreiche Arbeiten auf den Gebieten der Flotation, des Wärme- und Stofftransportes, der Filtration, der Stoffmischung, der Granulierung usw. zeigen sein vielseitiges Interesse auch in dieser Richtung.

Gleichzeitig mit den fortschreitenden Entwicklungen in der chemischen Technik hat er auch den Unterricht stets auf dem neuesten Stand gehalten. Seit 1950 wurde so der Verfahrenstechnik Rechnung getragen und der diesbezügliche Stoff teils in bestehende und in teils hierfür neu eingeführte Vorlesungen eingebaut.

Sehr große Verdienste hat sich August Guyer um den Ausbau seines Institutes erworben. In seine Amtszeit fielen zwei große Erweiterungsbauten, eine vor und eine nach dem Zweiten Weltkrieg. Beide Male hat er sich mit der ihm eigenen Energie für großzügige Ausbauten bzw. Umbauten eingesetzt. Ein mit Apparaten und Maschinen gut dotiertes Institut für Verfahrenstechnik sowie ein modernst eingerichtetes Hochdrucklaboratorium, um nur zwei besonders wichtige Schöpfungen zu nennen, sind das Resultat dieser Bemühungen. Er darf stolz darauf sein, seinen Nachfolgern eine nach neuesten Erkenntnissen gestaltete Unterrichts- und Forschungsstätte zu hinterlassen, deren Grundkonzeption noch viele Jahre Gültigkeit haben wird.

Bei einem so dynamischen und kontaktfreudigen Wesen, wie es dem Jubilar immer noch zu eigen ist, konnte es nicht ausbleiben, daß er in den verschiedensten Gremien und Körperschaften zur Mitarbeit herangezogen wurde, so u.a. im Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, deren Präsidium er in den Jahren 1957 und 1958 innehatte, als Mitglied des Wissenschaftlichen Beirates in der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, usw. Überall wurde neben seinem fachlichen Urteil sein konziliantes Wesen und seine Gabe, Verhandlungen mit großem Geschick zu führen, sehr geschätzt. Seine wissenschaftlichen Leistungen wurden im Jahre 1954 durch die Verleihung des Ehrendoktors der Universität Clermont-Ferrand anerkannt und gewürdigt.

Nicht vergessen sei an dieser Stelle seine immerwährende Anteilnahme am Ergehen seiner Schüler. Allen hat er während des Doktorates und beim Übertritt ins Berufsleben mit Rat und Tat beigestanden und auch später bei auftretenden Schwierigkeiten immer wieder versucht, solche zu überbrücken. Dafür darf er des Dankes seiner Ehemaligen gewiß sein.

Durch seine weltweiten Beziehungen wie auch durch die große Zahl derer, die in seinem Institut tätig waren, ist ihm ein sehr großer Freundes- und Bekanntenkreis entstanden, den zu pflegen ihm und seiner verehrten Gattin ein besonderes Bedürfnis war. Die anregenden Stunden der herzlichen und großzügigen Gastfreundschaft in ihrem schönen Heim werden allen, die deren teilhaftig geworden sind, unvergessen bleiben.

Im Namen aller Gratulanten möchte ich dem Jubilar wünschen, daß er noch recht lange teilnehmen kann am Geschehen der großen Chemikerfamilie, deren Mittelpunkt er ist und dessen Glieder alle ein Stück Weges mit ihm gegangen sind.

Hans Schütze



Almy

Verzeichnis der Professor Guyer dedizierten Arbeiten

H.C. WEBER: Horizons in Chemical Engineering	278
A.I. MORGAN jr.: Some Concepts in Evaporation and Their Origins	280
J. BERNERT: Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Emissionen industrieller Anlagen	285
M. HOCH and C.K. JUN: Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500–3000°K	290
S. GÜLLER: Molekularsiebkatalysatoren – ihr Aufbau und ihr Einsatz	295
M. SALLALY and A. EL SAID: The Hydrocracking of Egyptian Heavy Residual Fuel Oils	301
M. GOHL: Über die Kieselsäure im Bayer-Prozeß	306
H. U. GASSMANN: Chemical Engineering in der photochemischen Industrie	311
P. POLLAK: Kinetik- und Katalysatorstudien bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung	313
W. SYZ unter Mitarbeit von H. M. COHEN, H. KLOTZBÜCHER, U. MANNWEILER und L. WALKER: Verbesserte Metallqualität von Aluminium für die Halbzeugherstellung	321
U. MANZ: Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebensmittel- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie	329
E. ZÜGER: Die Gewinnung von Naphthalin aus dem Steinkohlenteer	336
E. GRAF: Sulfierungen mit Schwefeltrioxid	338
M. SCHULER: Beiträge zur Chemie der Enolphosphate	342
U. SOLLBERGER: Betrachtungen zur Emulsionspolymerisation	349
U. TRÜB: Betontechnologie – Standortbestimmung für die Schweiz	353
R. ANGST und M. BREM: Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung	356
J. RIETHMANN, P. SCHMIDHAUSER und H. SCHRAMEK: Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von <i>p</i> -Nitrotoluol	361
A. RUFER und M. VON SURY: Die Viscose-Industrie	363
H. DERINGER: Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzin-kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf im Röhrenreaktor	368
G. GUT und E. KLOPFENSTEIN: Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasen-oxydation von Anthracen	377
B. BÖHLEN und P. GRIMM: Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von Feststoffkatalysatoren	382
W. RICHARZ und A. MATHÉY: Über die Kinetik der Chlorierung von Essigsäure	388
N. IBL und U. BRAUN: Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in Electrolysis with Natural Convection	395

Redaktion: Prof. Dr. N. IBL und PD Dr. W. RICHARZ

Horizons in Chemical Engineering*

By HAROLD C. WEBER

Emeritus Professor of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass., U.S.A.)

Dedicated to Professor August Guyer

Summary

Looking back over the last five decades the development of modern Chemical Engineering is traced. Some of the more important milestones in the development are pointed out and it is noted that Professor AUGUST GUYER has been actively engaged in Chemical Engineering through practically this whole period. The possible future course of Chemical Engineering in the light of some of the newer technologies is examined.

During his active industrial life Professor AUGUST GUYER has lived through almost the whole development of the field of Chemical Engineering as we understand it today. To many of us who have watched the growth of this important engineering area a plateau seems to have been reached. Older engineers feel some uncertainty as to which direction future developments will take while faculty and students in our schools are uncertain as to what future curricula should cover, some even going so far as to question whether Chemical Engineering can hold so important a place in years to come as it did in the past fifty years.

Having reached such a plateau it is both interesting and instructive to look back to the horizon of fifty years ago and forward to the decades ahead.

Fifty years ago the American Chemical Industry was in its infancy. The chamber process for making sulfuric acid was widely used and those plants making acid by the contact process were largely designed and indeed often the equipment was built in Germany or Russia. I remember the problems that arose in one American contact sulfuric acid plant when the foreign produced platinum catalyst went dead and no more could be had from the original source. Nitric acid was made by reacting Chile sodium nitrate with sulphuric acid in a batch process. Dyestuffs and pharmaceuticals were made mostly batchwise largely in Germany and Switzerland and in the United States a true organic chemical industry did not exist. To obtain a thorough training with a chemical background the preferred places of study were largely Switzerland or Germany. But even in these countries chemical engineering as such was in a most elementary stage.

To be sure WILLARD GIBBS had already enunciated many of the principles on which the field of Chemical

Engineering was to be built but his writings were in a little known publication (*Transactions of the Connecticut Academy 1873-1878*) and passed unnoticed by engineers for a good twenty to thirty years. Such in brief was the scene when young AUGUST GUYER started as a Chemical Engineer. Little did he realize how much he was to contribute to the growth of this field and to the influence he was to exert on many of its future leaders.

In the past fifty years amazing progress has been made in developing and placing on an industrially important basis many Chemical Engineering principles. In fact, the whole field is but little older than fifty years. Borrowing largely from classical physics and physical chemistry, in the United States the field of Chemical Engineering developed rapidly and expanded in importance to such an extent that today it touches and influences practically all industrial activity.

It is interesting to review briefly some of the more important areas which have contributed to such rapid growth.

Without doubt the enunciation of the so-called unit operations and their statement as quantitative mathematical relations (although admittedly containing empirically derived coefficients) was of great importance in furthering chemical engineering design to an extent such that plants, many operating on a continuous basis, could be designed and their operation foretold with certainty. The classical text in this area was *Principles of Chemical Engineering* prepared by W.H. WALKER, W.K. LEWIS and W.H. MCADAMS in the early nineteen twenties.

The employment of high pressure in industrial chemical syntheses, largely an outgrowth of HABER's successful development of a high pressure process for catalytically synthesizing ammonia from hydrogen and nitrogen, became widespread.

By catalytically oxidizing synthetic ammonia to nitric oxide, nitric acid processes were developed for producing this acid in a very pure state and not dependent on Chile sodium nitrate as a starting material. This opened a whole new area of industrial organic synthesis and in addition by making synthetic fixed nitrogen available at a low cost gave to the farmer an economical concentrated nitrogen plant food. In this way the world's food

* Received March 27, 1967.

production was greatly increased. The increasing use of ammonia as a fertilizer has continued and even now almost each month new synthetic ammonia tonnage is brought on stream.

From the nineteen thirties onward the world saw the development of the industrial synthetic organic chemical industry on a scale undreamed of before. New products commercially available included plastic-based paints, synthetic fibres (nylon, dacron, orlon) and a host of sheet, extruded and molded plastic articles previously not available. New synthetic pharmaceuticals appeared and many of these, thanks to the development of chemical engineering, could be produced inexpensively and on a large scale often in a continuous process.

During that period beginning somewhat before nineteen twenty the demand for fuel for internal combustion engines became so great it was impossible to supply it from natural gasoline. This demand led to the development of the cracking processes for converting those fractions of crude oil not in the gasoline boiling range into materials suitable for use in internal combustion engines. At first these were almost exclusively moderate pressure non-catalytic thermal processes but later catalysts were developed to direct the chemical changes involved into the direction desired. The possibility of commercially producing from crude oil through catalysis large amounts of many hydrocarbon and related materials previously not available from this source led to the development of the now well recognized petrochemical industry and many industries dependent on a low cost supply of petrochemicals. So rapid was this growth that in some quarters there were serious consequences, as in the case of synthetic detergents being so widely used as to present a possible hazard due to contamination of soil and ground water. In all of this the chemical engineer was the prime operator.

Possibly the most spectacular industrial complexes based on chemical engineering technology are those producing atomic fuels. These are in many respects updated applications of the unit operations previously mentioned, admittedly with important contributions from the field of physics.

Looking ahead to future horizons many areas are at once evident in which the Chemical Engineer is uniquely fitted to bring about great advances. Pollution of ground, atmosphere and water is one of these. The problems here require immediate solution. In fact in major industrial areas the need for remedial action has become so acute that government has felt obliged to step in and set up regulations. It is unfortunate industry and the engineers did not solve their problems before government regulation was felt to be necessary.

Much future progress will involve greatly increased rates of mass and energy transfer. By this is meant order of magnitude increases. This will require original thinking and perhaps so called "engineering break-throughs". These are not impossible. In my lifetime engines for a

given output have been decreased in size and weight over a hundredfold. Also electric motors are now available many times smaller for a given horsepower than that obtainable a scant fifty years ago. Combustion rates in modern gas turbines were undreamed of a half century ago. Even in electronic circuits bulky tube circuits have given way to small transistored units and these in turn are being displaced by ultra-reliable, inexpensive, integrated circuits. Unfortunately the chemical engineer, either too busy with his everyday problems or too well satisfied with his spectacular progress in the past few decades, has not brought about a similar magnitude of change in design and improvement in the apparatus and plants under his responsibility. Without doubt two concepts which would aid greatly in revolutionizing chemical engineering design are a wider appreciation of dynamic frequency response and the very short time sensing of critical operating variables. The engineer dealing with missiles and rockets understands the importance of a rapid dynamic response to the control he exercises on his devices and he so designs his units that they do have the necessary high dynamic frequency response. To a considerable degree he has been responsible for the design of electronic sensing, read-out and computing apparatus which can keep him informed as to corrective action needed in milli- or nanoseconds. In fact, often the needed corrective action is automatically taken by the control equipment without human intervention. The chemical engineer has been slow to appreciate the importance of dynamic frequency response in his designs. The so-called "lag" in distillation columns, in chemical reactors and in furnaces is many-fold the lag in response of flying a modern jet plane not to mention the response needed in a high speed missile.

By designing for high dynamic frequency response and using modern high speed sensing devices already available, the chemical engineer could design his units with much smaller oversize factors. If he can simultaneously materially increase mass and energy transfer coefficients, he will be able to show in his field the spectacular decrease in size and weight and increase in efficiency which engineers in other fields have already accomplished. An airplane designed as conservatively as a distillation column or a petroleum cracking plant could never fly.

In the future, the trend in chemical engineering will be towards greatly increased reaction velocity. This will aid in maximizing production for a minimum of plant investment. Increased reaction rate could result from greatly improved catalysts. These, in turn, will be possible because of a better understanding of catalyst theory. Probably such an understanding will result from a more complete development of molecular orbital theory and a wide application of its principles. The effect of controlled radiation on reaction kinetics has, in general, from an engineering viewpoint, so far offered but little of a promising nature but the whole area is so new and

so little explored as to make definite prediction difficult. It would seem, however, that this field must yield results of great importance in chemical engineering work.

Heat and electricity from atomic power will be available at very low cost in a relatively few years. This will have a profound impact on chemical engineering and many processes now considered economically unattractive for general use will become commonplace including among others desalination of sea water.

The greatly increased technical activity will bring even more vexing problems in air, water, and soil pollution. As has been mentioned the vanguard of these is already with us clammering for solution. In the solutions chemical engineers must play the major role. No other group has the broad background needed for this work and indeed these very problems concerning pollution are in considerable degree the result of widespread chemical engineering developments.

It would seem that the world's food problems, especially the problem of an adequate protein supply only can be solved by a non-agricultural process in which protein is synthesized. This might be done by growing algae continuously in a nutrient broth or perhaps more likely by direct synthesis from air and petroleum, possibly through the aid of a fermentation step. Preliminary work in each of these areas shows great technical promise although the economic feasibility is yet to be proved for the near future.

Biomedical engineering is an area in which a chemical engineering background is especially helpful. We can look for artificial organs to replace diseased or damaged natural organs in a relatively few years. Heart pacemakers are already in use and complete artificial hearts, lungs, and kidneys will without doubt appear in the not too distant future. These will be of such size, weight, and reliability that the wearer will be but moderately restricted in his movements and activities. Chemical engineers are already active in this area.

Unlike the politician, and lately the scientist, the engineer has taken a relatively minor position in affairs of a human relations nature. Because of his training in drawing logical conclusions from an often limited number of facts and because of the necessity of his paying marked attention to economic factors and the interplay of his developments on the social structure he is well equipped to play a much more important role in public life. He should assume the important place to which he has for so long given but scant attention.

And so as one looks forward to the distant horizon a vast new area of activity becomes evident for Chemical Engineering. To be sure this is somewhat different from the ground already covered but it is surely no less interesting, thrilling and useful for bringing to man a happier and more satisfying life.

To assure all of this will require many more inspired teachers such as AUGUST GUYER.

Some Concepts in Evaporation and Their Origins*

By A.I. MORGAN jr.

Western Regional Research Laboratory, Western Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Albany, California 94710 (U.S.A.)

Dedicated to Professor August Guyer

Summary

Practical experience showed the need for quantitative data on the fouling of evaporator surfaces. This data was accumulated by means of an alternating and direct current resistance thermometer device developed for the purpose and applied in pilot scale experiments. The most important concept in fouling is the temperature of the wetted surface. Of decreasing importance are wetting of the surface, thinness of the stagnant liquid layer on the surface, and consistency of the liquid boiling.

These concepts were used by the author to create two new designs now in plant use. These are the expanding tube and Wurling evaporators. A control system has been successfully simulated to embody the concepts. This automatic system may be applicable to every design of forced circulation evaporator.

Introduction

Evaporation is probably the most important unit operation to food processors. Very large evaporation capacities are used in fruit and vegetable juice concentration, milk evaporation, sugar and syrup manufacturing, and distilled spirits production. A problem particularly troublesome to such industries, is the deposition on the hot surfaces of a burnt layer. This fouling involves destruction of some temperature-sensitive component of the food—not mere insolubilization of a salt, as in the case of calcium scaling. Fouling is therefore especially bad since it degrades the food as well as it reduces heat transfer rates.

A few years ago at the Western Regional Research Laboratory in Albany (California) we developed the

* Received February 23, 1967.

flash entry evaporator design (BROWN *et al.*¹). In this design, water is evaporated during a single pass of foods flowing down inside long tubes, outside of which steam condenses. The food is preheated, usually by steam injection, so that some steam flashes off suddenly just as the liquid enters the tubes. In this way, high performance is attained through the use of very high two-phase velocities inside the tubes. A number of flash entry industrial evaporators based on our pilot model were installed. Some, particularly those evaporating tomato puree to higher concentrations, have been plagued with fouling (MORGAN *et al.*²). While trying to remedy this problem, we found very little guidance in literature and engineering experience of a sufficiently general nature to help answer the pressing questions. For example, to decrease fouling, should more steam be flashed from the feed to increase two-phase velocity and turbulence? Or should product be recirculated to increase the liquid velocity and mass flow rate? During plant scale operation, fouling always made steady state observation impossible. For these reasons we began a controlled study of fouling on the pilot scale.

Experimental Methods

The situation we began studying was the transfer of heat from condensing steam to a boiling liquid flowing inside a tube. Metal surface effects were found to effect fouling during a preliminary experiment (KILPATRICK and BREITWIESER³). Therefore only aged stainless steel surfaces were used. In this case, the heat transfer resistances from steam to tube, through the tube wall, and from tube to boiling food inside were all about equally important. This is shown in Figure 1 for a typical heat flux of 200,000 kcal/hr m² across a clean tube wall.

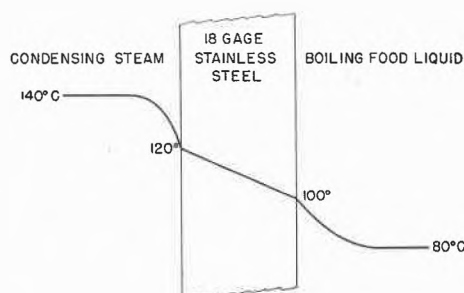


Fig. 1. Typical temperatures in a modern evaporator

To study only the resistance from the surface into the boiling liquid, surface temperatures and local heat fluxes were needed. Analysis showed that temperatures measured by a thermocouple, thermistor, or any point

temperature measuring device, would be unrepresentative due to the mere presence of the device. We therefore invented a method of measurement in which the heat transfer surface itself acted as a resistance thermometer (MORGAN and CARLSON⁴). In this technique, fouling is studied on the inside of a stainless steel tube enclosed in a steam jacket. The steam heat is transferred radially into the boiling liquid tube content from condensing steam outside. Electric currents were passed along the tube lengthwise. The voltage drops between various points were measured and calibrated against tube temperature, Figure 2. When direct current was

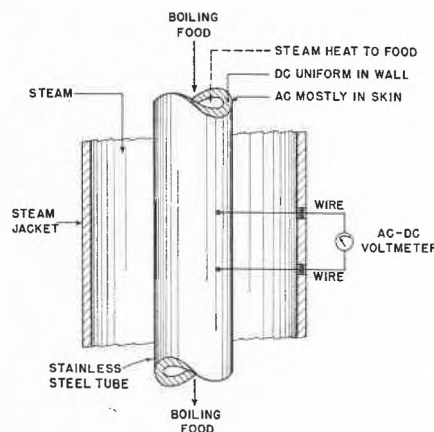


Fig. 2. Skin effect measurement of surface temperatures

used, the voltages represented the radial average wall temperatures. When 2000 cycle per second alternating current was used, the voltages represented temperatures very near the outside surface of the tubular conductor because of the skin effect of high frequency currents in circular conductors. The difference between DC and AC voltages was related to heat flux. Radial average wall temperature and heat flux observations could therefore be used to calculate inside surface temperatures. In this way, resistance to heat transfer, or its inverse, h_L , could be observed rapidly in the boiling liquid film alone. Vapor fraction present could be calculated by summing up the heat flux rate for all points upstream from the test section, knowing inlet and outlet compositions.

We collected data on fouling of various liquids in this way (MORGAN and CARLSON⁵). We found that a standard cleaning procedure could restore the surface to the same clean value after each fouling experience. This clean value, h_0 , was best indicated by extrapolation of the coefficient, h_L , back to time zero, Figure 3.

At any time since clean, the decrease in liquid coefficient, h_L , can be interpreted as increase in a fouling coefficient, h_F .

$$\frac{1}{h_L} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_F}$$

¹ A. H. BROWN, M. E. LAZAR, T. WASSERMAN, G. S. SMITH, and M. W. COLE, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2949.

² A. I. MORGAN jr., T. WASSERMAN, A. H. BROWN, and G. S. SMITH, *Food Technol.* 13 (1959) 232.

³ P. W. KILPATRICK and E. BREITWIESER, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 119.

⁴ A. I. MORGAN jr. and R. CARLSON, *J. Heat Transfer* 1961 (May) 105.

⁵ A. I. MORGAN jr. and R. A. CARLSON, *Food Technol.* 14 (1960) 594.

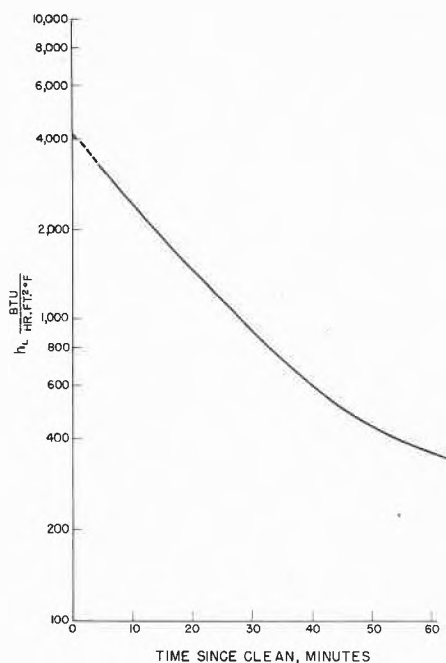


Fig. 3. Variation of liquid coefficient of heat transfer with time

The rate of change of this coefficient is referred to as the fouling rate. In Figures 4, 5, and 6, the units of fouling rate happen to be $\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$ per Btu/min and the temperatures are those for the wetted surface, whether this surface be bare metal or fouled material.

In order to study effects of liquid composition on fouling rates, we observed tomato macerates of different

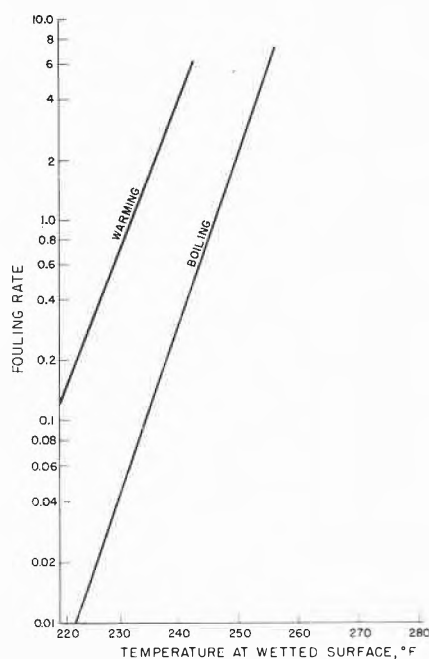


Fig. 4. Effect of boiling on fouling rate of tomato paste

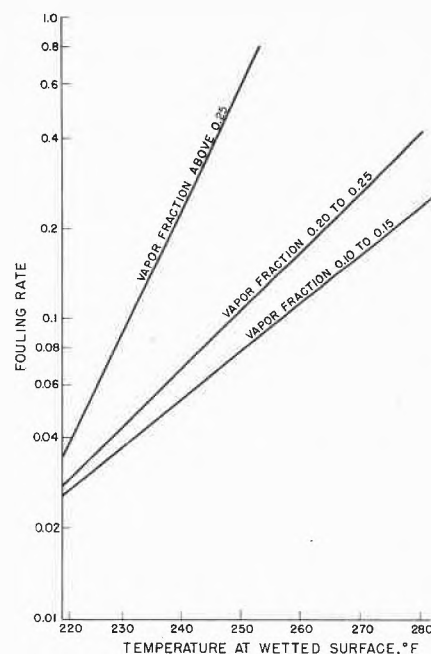


Fig. 5. Effect of vapor fraction on fouling rate of tomato juice

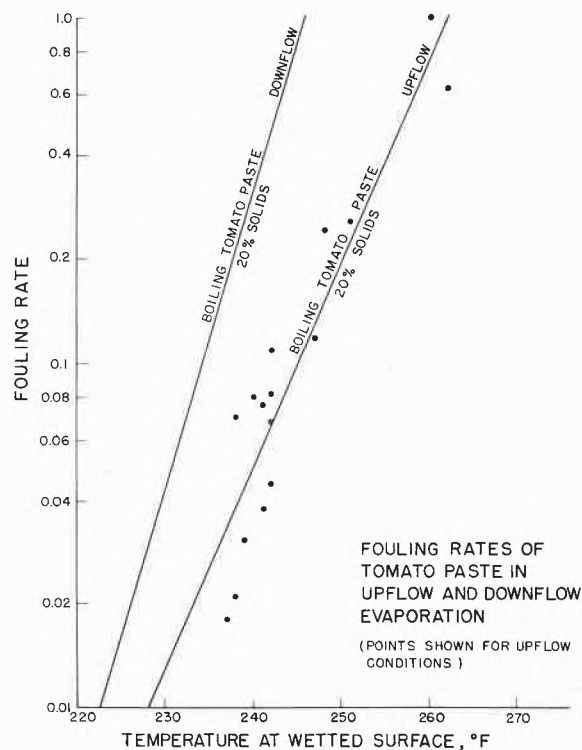


Fig. 6. Effect of flow direction on fouling rate of tomato juice

concentrations and histories. We also observed a synthetic liquid in which we varied the protein, fiber, pectin, etc., contents (MORGAN and WASSERMAN⁶).

⁶ A. I. MORGAN jr. and T. WASSERMAN, *Food Technol.* 13 (1959) 691.

Results

Operating variables were studied for their relative effects on fouling rates of fruit and vegetable purees. The most important factor is temperature of the wetted surface. Of decreasing importance are direction of flow, presence or absence of local boiling, vapor fraction, mass flow rate, and smoothness of metal surface.

The results for tomato juices and purees are shown in Figures 4, 5, and 6. The secondary factors of the presence of local boiling, vapor fraction, and flow direction are plotted in each case against fouling rate for each level of the major factor, temperature of the wetted surface. In these figures, the temperature used is adjusted to account for the temperature drop through the fouled layer on the hot surface.

The temperature dependence of fouling rates can be treated in an Arrhenius plot to obtain the activation energy of the fouling reaction. This activation energy varies between 50 and 70 kcal/g mole. This is in the center of the rather wide range of activation energies for protein denaturation.

Further information on the chemistry of fouling is provided by analysis of fouled layers from various foods. All these showed sugar, fiber, pectin, and ash values reflecting those of the solids of the food being evaporated. In each case, however, the Kjeldahl nitrogen values were much higher in the foul than those in the food. In one case, grape juice, there was 15 times as much apparent protein in the foul as in the grape solids.

Table 1. Effects of Composition on Fouling Rate

	Decrease of boiling coefficient after 30 minutes (%)
Tomato juice	28
Full synthetic	33
Synthetic without fiber	2
Synthetic without pectin	8
Synthetic without protein	10
Synthetic with coarser fiber	57

The synthetic feed we evaporated closely resembled tomato puree in the way it fouled. Table 1 shows the results of making various changes in the synthetic feed. Omission of either fiber, pectin, or protein greatly reduced fouling, fiber having the greatest effect. Changing the size of the fiber, and consequently the fluid consistency, by substituting 100 mesh wood flour for 200 mesh, the fouling was very greatly increased. Fruit puree fouling is protein denaturation complicated with the consistency effects of fiber and pectin.

Concepts: The results could be interpreted in terms of four main concepts for evaporation of decreasing importance.

1. The solid surface must be as cool as possible.
2. The surface should be completely wetted.
3. The stagnant layer of liquid on the surface should be as thin as possible.
4. The liquid consistency should be as low as possible.

None of these concepts are particularly surprising. The quantification and interrelationships did, however, lead us to several useful results.

Practical Results

A. Expanding Tube Evaporation: An immediate result of the foregoing, was our expanding tube design of a single pass upflow forced circulation evaporator (Figure 7).

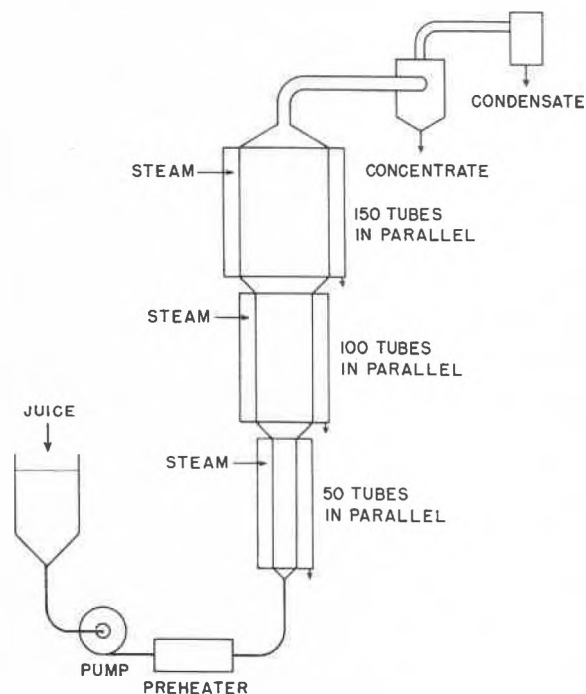


Fig. 7. Expanding tube evaporator

The use of upflow keeps the walls wetted, provided that vapor velocity does not become too great. This is accomplished by increasing the number of tubes as vapor fraction increases. The same size tube, usually 20 mm, is used throughout because larger tubes cannot be maintained in the annular flow regime. This flow is needed for complete wall wetting. Tube number is chosen by means of vapor velocity versus fouling rate data.

Several plant-scale expanding tube evaporators have so far been installed, one for pineapple juice (ROBE⁷), and one for apple juice. These are outstanding in freedom from fouling. The products are excellent because of the very short residence time in the single pass equipment.

B. Wurling Evaporator: Another result was a totally different evaporator design for use on thick liquids

⁷ K. ROBE, *Food Proc. & Marketing* 1966 (September).

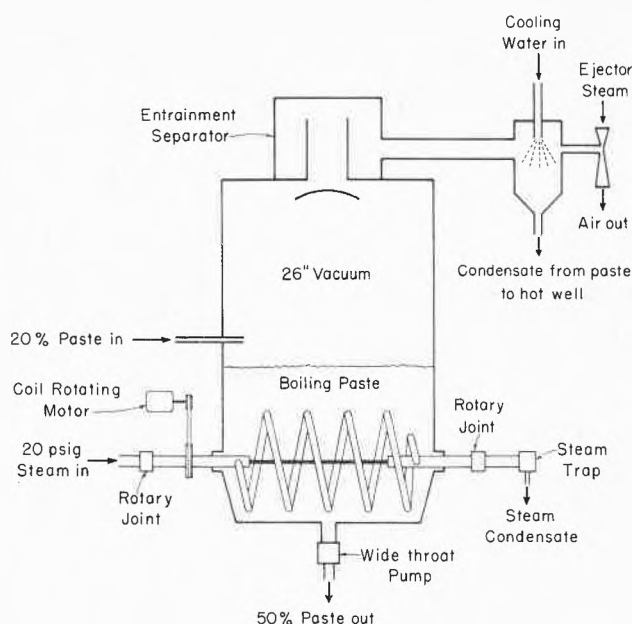


Fig. 8. Wurling Evaporator

(RANDALL *et al.*⁸). This design is shown in Figure 8. It consists of a rapidly rotating, steam-filled coil under the surface of a pool of food boiling in vacuum. Surface wetting is maintained by using a pool. Continuous operation is achieved by keeping the pool volume constant with dilute feed until the pool solids concentration is at the desired level. Product is then removed continuously. Temperatures are kept low by use of vacuum. The stagnant layer is reduced by maintaining local boiling and by the rapid rotation, preferably over 5 m/sec. For 50% solids, cold break tomato paste, the Wurling evaporator shows a higher evaporation rate, 250 kg/hr m², than a swept-film design under the same conditions (CARLSON⁹). The Wurling design is much cheaper to construct than the swept-film design for equivalent capacities.

Two plant-scale Wurling evaporators have so far been installed. One is making 50% tomato paste (HUTCHINGS¹⁰), and another is making fruit jams, jellies, and preserves. These industrial machines have confirmed our pilot scale results in regard to capacity, freedom from fouling, and economy of construction.

C. Evaporator Control: Our experimental results on fouling often defy generalization. For use in control of an existing evaporator, the data is too complex, at least for the hectic period of seasonal operation. We therefore sought an automatic control method. This control must maintain a constant output solids concentration despite sudden changes in incoming solids concentration and slower changes in heat exchange resistances due to fouling. We conceived of the scheme, shown in Figure 9, for this purpose. It is probably best applied to a single pass evaporator although it is completely applicable to any forced circulation design. A major object of this system is constant surface temperature despite varying evaporation demand. The evaporation variation is achieved by changing feed rate only. The relationship of mass flow rate to heat transfer and vapor fraction to heat transfer derived from our experiments suggest that this method is workable. We propose a derivative feed-forward signal from an inlet solids concentration sensor and an integrating feed-backward signal from a product solids concentration sensor, combined for control of feed rate.

This control system has been successfully simulated on our analogue computer (RANDALL¹¹). It achieved good product solids control in spite of step-wise changes in incoming feed solids and a slow increase in heat transfer resistance. We are now testing the method in nature on a pilot-scale evaporator consisting of a single 25 mm tube.

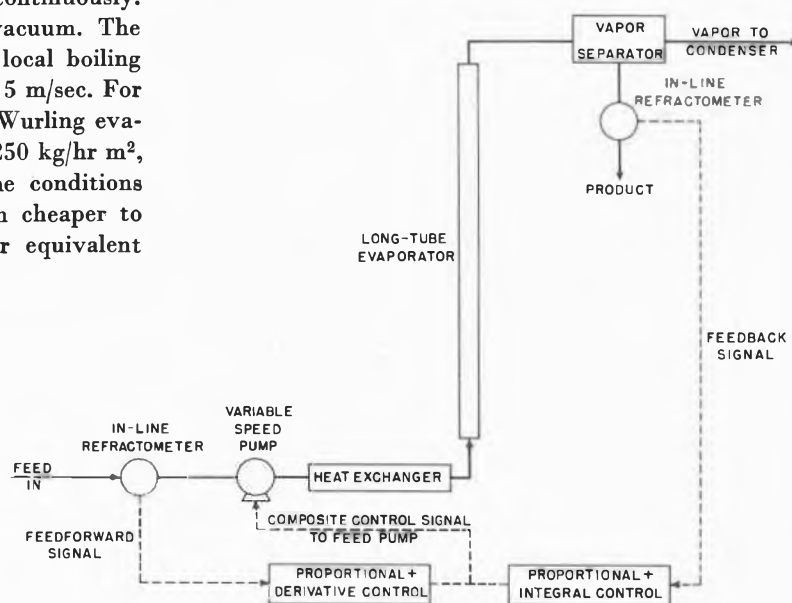


Fig. 9. Evaporator control system

⁸ J. M. RANDALL, R. A. CARLSON, R. P. GRAHAM, and A. I. MORGAN jr., *Food Eng.* 1966 (March) 168.

⁹ R. A. CARLSON, J. M. RANDALL, R. P. GRAHAM, and A. I. MORGAN jr., *Food Technol.* 1966, in press.

¹⁰ I. J. HUTCHINGS and K. ROBE, *Food Process. & Marketing* 1966 (April) 108.

¹¹ J. M. RANDALL, R. A. CARLSON, R. LEVY, and A. I. MORGAN jr., *Chem. Eng. Progr.* 1966, in press.

Neuere Erkenntnisse bei der Untersuchung von Emissionen industrieller Anlagen*

Von JÜRGEN BERNERT

Abteilung Luftreinhaltung im Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung e.V., Köln (Deutschland)

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Recent progresses in the techniques used for studying air pollution are reviewed. The report covers methods such as dust-sampling, liquid-absorption for gases, gas chromatography, flame ionization, spectroscopy and a method for determining the sum of organic compounds.

The new knowledge was acquired during tests carried out at industrial plants by a government appointed institute. There is a difference between dust and gaseous components on one hand, between inorganic and organic emissions on the other hand.

A review of the literature is given.

Durch die fortschreitende Industrialisierung und Technisierung ist in den letzten Jahren und namentlich in den Industrieländern die Verunreinigung der Luft zu einem großen Problem geworden. Während in früherer Zeit nur relativ kleine, meist ausschließlich industriell genutzte Gebiete betroffen waren, ist es in jüngster Zeit zu teilweise großräumigen Luftverunreinigungen durch Stäube, Gase und Gerüche gekommen. Neben der mit dem allgemeinen wirtschaftlichen Aufschwung verbundenen Expansion der Industrie sind es aber auch die Erhöhung der Siedlungs- und Verkehrsdichte, die vornehmlich in den Großstädten zu einer Verschmutzung der Luft beitragen.

Diese Phänomene haben z.B. in der Bundesrepublik Deutschland Anlaß zu einer Reihe gesetzgeberischer Maßnahmen gegeben, deren wichtigste im Literaturverzeichnis unter 1 bis 9 aufgeführt sind.

Die Behörden sind berechtigt, u.a. anzuordnen, daß der Unternehmer Art und Ausmaß von Rauch, Ruß, Staub, Gasen, Dämpfen, Gerüchen, Erschütterungen, Geräuschen, Wärme, Energie, Strahlungen und Schwingungen, die von der Anlage ausgehen, feststellen läßt.

Da die Gewerbeaufsichtsämter usw. selbst keine Messungen durchführen, muß sich der Unternehmer einer von der obersten Landesbehörde – das sind in der Regel die Arbeitsministerien – besonders dazu bestimmten Stelle bedienen.

Im folgenden soll ein orientierender Überblick über eine Anzahl neuerer Erkenntnisse gegeben werden, die von einer derartigen, vom Verfasser geleiteten Meß- und Gutachterstelle in meßtechnischer Hinsicht gewonnen werden konnten.

Bei der Untersuchung von Emissionen industrieller Anlagen ist zunächst grundsätzlich zwischen staubförmigen Stoffen und gasförmigen Komponenten zu differenzieren, wobei Stäube meist in geeigneten Geräten trocken an Filtern abgeschieden und Gase durch bestimmte Absorbentien eliminiert werden.

Staubmessungen

Für Staubmessungen an industriellen Anlagen wird neben einer Reihe von anderen verwendbaren Geräten besonders das Klein-Staubmeßgerät der Bauart Lurgi-Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (VDEH), Düsseldorf-Ströhlein, welches u. a. von BERNERT und JANOTT^{10, 11} beschrieben worden ist, deshalb häufig verwendet, da es z.B. an schwer zugänglichen oder heißen Meßstellen von dem Meßpersonal relativ bequem gehandhabt werden kann.

Das handelsübliche Gerät ist schematisch in Abb. 1 dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem elektrisch beheizbaren, in einem Blechgehäuse untergebrachten Zylinder einer Aluminiumlegierung. Dem Zylinder sind beiderseitig konische, in Schlauchstutzen auslaufende Abschlußteile aufgepaßt, die mit schwenkbaren Flügelschrauben luftdicht aufgepreßt werden.

Die Abscheidung des Grobstaubes erfolgt in Filtersäckchen, Feinstaub wird an Planfiltern, die aus Papier, Glasfaser, auflösbarem organischem Material (z. B. Cellulose-Ester) oder anderen Materialien bestehen können, abgeschieden. Der Durchmesser des Filters beträgt 11 cm.

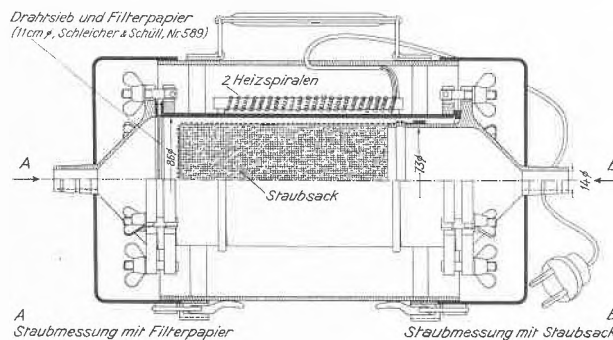


Abb. 1. Klein-Staubsammelgerät der Bauart Lurgi-Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (VDEH), Düsseldorf-Ströhlein (schematisch)

* Eingegangen am 1. März 1967.

Im Laufe der Zeit konnten im praktischen Einsatz eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden, die nach und nach zu einigen Veränderungen geführt haben, die vom Verfasser an dem Gerät vorgenommen wurden.

Es konnte z. B. festgestellt werden, daß durch das Zusammenwirken von

- Gasen mit hoher Temperatur,
- Gasen mit großem Feuchtegehalt,
- Gasen, welche aggressive Komponenten enthalten.

Korrosionserscheinungen im Innern des Zylinders dergestalt auftreten, daß die Materialoberfläche rau und uneben wird und teilweise eine grießartige Struktur annimmt. Auch besonders harte und/oder scharfkantige Stäube, z. B. solche mit hohem Kieselsäuregehalt, können zu Unebenheiten auf der ursprünglich glatten Metalloberfläche führen.

Diese sowohl durch Oxidbildung (Korrosion) als auch durch mechanische Einwirkung entstehende Rauigkeit begünstigt eine Ablagerung des Staubes an der Metalloberfläche des Zylinders, was insbesondere bei der Messung von Reingasen mit niedrigen Staubkonzentrationen beachtliche Meßfehler bewirken kann.

Für einen Einsatz der Geräte zur Messung staubhaltiger Abgase vornehmlich bei Hochtemperaturprozessen und Industrie-Abfallverbrennungsanlagen wurde deshalb der Aluminiumzylinder gegen einen Zylinder aus V4A-Stahl ausgetauscht.

Obwohl sich die Geräte in ständigem Einsatz befinden, konnten bis jetzt keine Veränderungen an den V4A-Stahlzylindern beobachtet werden.

Bei einer Anzahl von Verfahrensprozessen liegen die Abgastaupunkte relativ hoch. Zu nennen sind in dieser Hinsicht insbesondere Trocknungsprozesse infolge des hohen Feuchtegehaltes der Abgase oder Abgase aus Röst- und Schmelzanlagen mit hohen Säurebeimischungen. Auch Messungen hinter Wärmeaustauschern kommen hierfür in Betracht.

Bei diesbezüglichen Staubgehaltsmessungen reichte mehrmals die Heizleistung des Meßgerätes von 250 Watt nicht aus, um eine Taupunktüberschreitung zu gewährleisten.

Dieser Umstand tritt mitunter auch dann auf, wenn die zu messenden Anlagen im Freien stehen und die Messungen in der kalten Jahreszeit bei relativ niedrigen Außentemperaturen durchzuführen sind.

Mit einer Verdoppelung der Heizleistung auf 500 Watt konnte bisher in jedem Fall eine Taupunktunterschreitung ausgeschlossen werden. Zu erwähnen wäre noch, daß die verstärkte Heizung in der Weise eingebaut wurde, daß sie eng an dem Stahlzylinder anliegt, wodurch größere Wärmeübergangsverluste vermieden werden.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, sind an dem Gerät sowohl auf der Eingangs- als auch auf der Ausgangsseite für den Luftstrom Schlauchstutzen angebracht. Eine Verbindung der Entnahmesonde mit dem Gerät erfolgt da-

nach mittels einer Schlauchmuffe. Diese Anordnung ist mit folgenden Nachteilen behaftet:

- An den Verbindungsübergängen Schlauchstutzen/Schlauchmuffe und Entnahmesonde/Schlauchmuffe können sich Staubablagerungen bilden, die somit nicht auf das Filter gelangen und damit das Meßergebnis verfälschen.
- Während der Messungen kann der Verbindungsschlauch (Muffe) knicken, was zu einer Veränderung der Teilstrom-Entnahmegeschwindigkeit führen kann^{10,12,13,14}.
- Mehrfach benutzte Schlauchmuffen können undicht werden bzw. nicht mehr fest sitzen.
- Festsitzende Muffen dagegen sind im praktischen Einsatz, insbesondere zwischen den einzelnen Proben-Entnahmen (Auswechseln der Filtermedien usw.), schwer zu handhaben.
- Schließlich können Schlauchmuffen aus Gummi oder Kunststoffen beim Durchgang heißer Gase verkohlen oder verbrennen.

Diese Schwierigkeiten konnten in der Weise behoben werden, daß die Entnahmesonde fest ansitzend, jedoch mittels eines Bajonettverschlusses leicht auswechselbar mit dem Gerät verbunden wird. Die beiden Verbindungsflächen an Sonde und Gerät sind plangeschliffen, so daß praktisch ein kanten- und rillenloser Übergang vorhanden ist¹¹.

Die beschriebene Konstruktion sowie der Aufbau der gesamten Meßapparatur ist aus Abb. 2 ersichtlich.

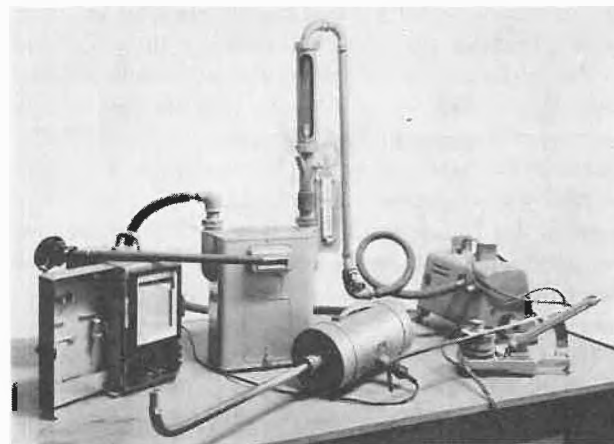


Abb. 2. Staubemissions-Meßvorrichtung komplett (photographisch). Klein-Staubsammelgerät mit fest ansitzender, auswechselbarer Entnahmesonde, Sauggebläse, Gaszähler mit angebauten Strömungs-, Temperatur- und Druckmesser, Staurohr nach PRANDTL mit Anzeigeinstrument, Thermoelement mit Elektroschreiber (vgl. hierzu Literatur 11)

Ein Sonderfall liegt, wie BERNERT und JANOTT¹⁵ berichten, dann vor, wenn es sich bei der Messung nicht um Stäube im eigentlichen wörtlichen Sinne, sondern um Salznebelemissionen handelt, wie sie beispielsweise beim Feuerverzinken (Ammoniumsalze) oder beim Umschmelzen von Leichtmetallen unter einer Salzdecke (hauptsächlich Alkalichloride) entstehen.

Bei allen diesbezüglichen Untersuchungen war es trotz Kühlung der Entnahmeleitungen nicht möglich, eine angenähert den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende trockene Feststoffabscheidung mit den bekann-

ten Staubmeßgeräten zu erhalten. Als Filtermedium dienten dabei Schleicher- & Schüll-Filter Nr. 589/3 mit einem mittleren Porendurchmesser von $2,2 \mu\text{m}$. Laut Mitteilung der Herstellerfirma besitzt diese Zahlenangabe lediglich größenordnungsmäßigen Wert, da die Zurückhaltung von Partikeln auf Filtrierpapieren noch durch eine Anzahl anderer Faktoren bestimmt wird. Die Verwendung noch feinporiger Filter bewährte sich deshalb nicht, weil damit ein zu großer Unterdruck in der Probenahmeleitung entsteht. Es wurde deshalb bei allen weiteren Messungen an $n/10$ Schwefelsäure und 0,5prozentige Natronlauge absorbiert. Die Probenahmeverrichtung ist schematisch aus Abb. 3 ersichtlich.

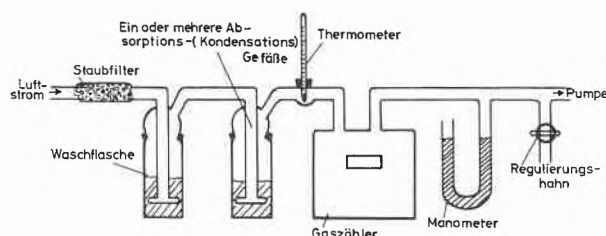


Abb. 3. Anordnung einer Probenahmeverrichtung für Gasemissionsmessungen (schematisch). Bei der Untersuchung von Salznebel-emissionen kommt das Staubfilter in Fortfall (siehe Erläuterungen im Text und Literatur 15)

Wie die Analyse ergab, sind in den Salznebelemissionen bei der Feuerverzinkung Zink, Aluminium und Chlorid nachzuweisen. In welchem Verhältnis diese Komponenten dabei zueinander stehen, wobei ein Teil des Cl-Ions auf Ammoniumchlorid entfällt, ist meßtechnisch kaum zu erfassen.

Es ist bekannt, daß Ammoniumchlorid leicht sublimiert und dabei in Umkehrung zu seiner Bildungsgleichung in Ammoniak und Salzsäure dissoziiert. Bei 350°C ist die Dissoziation vollkommen. Die Frage, ob sich das dissoziierte Ammoniumchlorid bei der Abkühlung in Gegenwart anderer Kationen wieder zu undissoziiertem Ammoniumchlorid verbindet, kann anhand der durchgeführten Versuche nicht beantwortet werden. Außerdem dürfte ein Teil sowohl des Zinks als auch des Aluminiums als Oxid in der Emission vorliegen.

Die Emission kann danach entweder in Chlorid-, Zink- und Aluminium-Ionen angegeben oder theoretisch auf Salzgehalt umgerechnet werden.

Gasmessungen

Die meßtechnische Erfassung von anorganischen gasförmigen Komponenten in Industrieabgasen bereitet heute im allgemeinen keine nennenswerten Schwierigkeiten mehr. Mittels diskontinuierlicher Teilstromentnahme können praktisch fast alle sauren Gase in alkalischer und alkalische Komponenten in saurer Lösung absorbiert und danach analytisch nachgewiesen werden.

Eine diesbezügliche Probenahmeanordnung ist schematisch in Abb. 3 wiedergegeben.

Besonders bewährt hat sich dabei die sogenannte Impinger-Waschflasche, wie sie z. B. durch die VDI-Richtlinien 2452¹⁶ u. a. zur Bestimmung von Fluor-Ionen empfohlen wird. Eine photographische Darstellung einer derartigen kompletten Meßapparatur enthält Abb. 4.

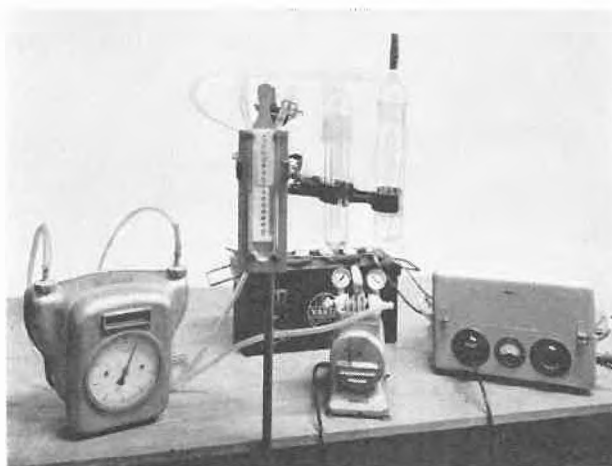


Abb. 4. Standard-Impinger-Probenahmeapparatur komplett zur Messung von gasförmigen Luftverunreinigungen, insbesondere Fluor-Ionen nach VDI-Richtlinie 2452 (Standard-Impinger, Tropfenabscheider, U-Rohr-Manometer, Gaszähler, Saugpumpe, Gleichstromquelle, Wechselrichter)

Zur partiellen Bestimmung von Schwefeldioxid und -trioxid in Rauchgasen usw. hat sich die Apparatur nach CORBETT/TÜV (Essen)¹⁷ inzwischen bestens bewährt, weshalb hier darauf nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Ungleich schwieriger dagegen ist meistens die Erfassung organischer Komponenten in Abgasen industrieller Anlagen.

Im allgemeinen sind der Bestimmung von Emissionen und Immissionen organischer Verbindungen heute noch gewisse Grenzen gesetzt. Es ist zwar möglich, z. B. mittels der Gaschromatographie oder Infrarotspektroskopie, eine bestimmte Anzahl von Komponenten quantitativ zu erfassen. Die Voraussetzung ist allerdings, daß die zu untersuchenden Stoffe bekannt sind. (Auf die Möglichkeit der Herstellung von Eichgas-Gemischen hat GRUPINSKI¹⁸ hingewiesen.) Darüber hinaus treten aber bei der Temperaturbehandlung von organischen Stoffen (z. B. bei der Lacktrocknung) meist Crackprodukte (Abbauprodukte) unbekannter Zusammensetzung auf, durch die eine vollständige Erfassung sowohl der Emission als auch die Ermittlung des Wirkungsgrades einer eventuell vorhandenen Abluftreinigungsanlage unmöglich gemacht wird.

Über Möglichkeiten und technische Verfahren zur Reinigung von Emissionen organischer Verbindungen hat BERNERT^{19, 20, 21, 22, 23} ausführlich berichtet, worauf an dieser Stelle nur der Vollständigkeit wegen hingewiesen werden soll.

Die bisher in der Praxis zur Messung organischer Emissionskomponenten angewandten Meßverfahren können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden²⁴.

- I. Probenahme und Auswertung am Ort:
 - Gasspürröhrchen
 - Explosimeter
 - Flammenionisationsdetektor
- II. Probenahme am Ort und Auswertung im Laboratorium:
 - Gaschromatographie
 - Infrarotspektroskopie
 - Silicagel-Röhrchenmethode nach STRATMANN.

Über die Vor- und Nachteile dieser Methoden wurde von GRUPINSKI¹⁸ teilweise berichtet. Es muß dazu ergänzt werden, daß z. B. Gasspürröhrchen bei der Untersuchung von Emissionen in den meisten Fällen nur für orientierende Messungen geeignet sind. Die Methode der Flammenionisation ist einmal sehr kostenaufwendig und stößt zum anderen bei den überwiegend vorliegenden rauen Betriebsverhältnissen auf vielerlei technische Schwierigkeiten. Derartige nach diesem Meßprinzip arbeitende Geräte befinden sich zur Zeit noch in der Erprobung.

Vom Verfasser werden deshalb hauptsächlich die unter II genannten Methoden angewandt, zu denen folgendes Spezielles gesagt werden kann²⁴.

Gaschromatographie

Eine Probenahme mittels Gassammelrohren (Pipetten) ist für die gaschromatographische Analyse fast immer, infolge zu geringer Konzentration der einzelnen zu bestimmenden Komponenten, ungeeignet.

Die Probenahme erfolgt aus diesem Grund durch Absaugung eines definierten über Experimentiergaszähler, Manometer und Thermometer gemessenen Teilgasstromes, der in Spezialabsorbergefäßen spezifisch absorbiert wird. Die Absorbentien müssen für jede Untersuchung individuell ausgewählt werden, wobei sich im allgemeinen organische, unpolare Lösungsmittel gut bewährt haben.

In einem Fall, wo Toluol, 1,2-Dichloräthan und Methanol zu bestimmen waren, wurde *n*-Heptan als Absorbens mit gutem Erfolg verwendet. Die Auftrennung der genannten Komponenten und des Absorptionsmittels *n*-Heptan wurde an einer Desmophen-Säule 2200 (Bayer), Länge = 3 m Kupferrohr, 4 × 6 mm, durchgeführt. Für die Herstellung des Säulenmaterials wurde eine 10 prozentige Desmophen-2200-Lösung in Methylenchlorid auf Chromosorb[®] aufgezogen. Die gleiche Trennung ist auch auf einer entsprechenden Reso-Säule, LAC-2-R 446, zu erreichen. Die Aufnahme wurde mit einem «GC 2 Beckman»-Gaschromatographen und einer Desmophensäule unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Trärgas: Wasserstoff 78 ml/min
Temperatur: 52° 25 ψ = 1,7 atü

Für die quantitative Bestimmung der Komponenten Methanol, 1,2-Dichloräthan und Toluol in *n*-Heptan ist als innerer Standard eine definierte Menge Benzol zuzusetzen, welches im Chromatogramm gut abgetrennt wird.

In einem anderen Fall wurde nach Absorption in *n*-Octanol mit einem Doppelsäulen-Gaschromatographen der Firma F. & M. Scientific, Modell 810, unter folgenden Bedingungen analysiert.

Trennsäule: 40–240°C programmiert mit einer Anstiegsrate von 10° pro Minute, Injektionsstelle 160°, Detektor 315°
Detektor: Doppel-Flammenionisationsdetektor
Trärgas: Helium (35 Ncm³/min)
Empfindlichkeit der elektronischen Einstellung: 10³/1 : 4 bis 10³/1 : 32

Bei gaschromatographischen Emissionsuntersuchungen ist hinsichtlich der Probenahme noch zu erwähnen, daß z. B. eine adsorptive Anreicherung an Aktivkohle nur bei relativ hohen Konzentrationen geeignet ist. Wie Versuche ergeben haben, ist eine 100 prozentige Desorption praktisch nicht möglich. Die an der Kohle verbleibende Restsubstanz muß also, wenn größere Analysenfehler ausgeschlossen werden sollen, vernachlässigbar klein sein im Verhältnis zur Gesamtbeladung der aktiven Schicht.

Als Emissionskomponenten sind in der Praxis bisher rund 185 definierte Kohlenwasserstoffe beobachtet worden. Die Anzahl allein läßt bereits erkennen, daß eine gaschromatographische Bestimmung mitunter außerordentlich schwierig werden kann. Obwohl mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß diese Gesamtzahl niemals gleichzeitig vorliegen wird, so können es jedoch in bestimmten Fällen eine ganze Reihe von Komponenten sein, die spezifisch getrennt werden müssen.

Zu diesem Zweck kann, allerdings mit relativ großem Aufwand, empfohlen werden, wie folgt zu verfahren:

- zuerst alles tiefkühlen (ausfrieren),
- danach fraktionsweise aufheizen und
- die einzelnen Temperaturbereiche analysieren.

UV-Spektroskopie

In letzter Zeit werden in verstärktem Maße Untersuchungen von Phenolemissionen gefordert. Nach umfangreichen Versuchen konnte festgestellt werden, daß sich hierzu die UV-spektroskopische Bestimmung ganz besonders eignet²⁴. Phenol und die isomeren Kresole zeigen in ihrem Differenzspektrum (Messung einer alkalischen Lösung gegen eine saure Lösung gleicher Konzentration) ein Absorptionsmaximum im Bereich von 289–298 nm ungefähr gleicher Absorptionsstärke, so daß der Mittelwert der Einzelfaktoren *F* einer summarischen Bestimmung der Phenole zugrunde gelegt werden kann. Die genaue Lage des Absorptionsmaximums wird durch das Mischungsverhältnis der Komponenten bestimmt. Die Extinktionen zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit.

Zur Analyse wird das Volumen V der Absorptionslösung in einem Meßzylinder bestimmt. In zwei 50-ml-Meßkolben werden von der Lösung je 25 ml einpipetiert. Der eine der beiden Kolben wird mit Schwefelsäure deutlich sauer, der andere mit Natronlauge alkalisch gestellt und beide Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Mit einem Spektralphotometer wird das Differenzspektrum der alkalischen gegen die saure Lösung im Bereich von 340–250 nm in Küvetten geeigneter Schichtdicke (d) gemessen und die Extinktion E im Absorptionsmaximum nach folgender Gleichung bestimmt:

$$Ph = \frac{E \cdot V \cdot L}{F \cdot d}$$

Ph = Gesamtmenge Phenol in der Absorptionslösung

E = Extinktion im Maximum

V = Volumen

L = Verdünnungsverhältnis

F = Mittelwert der Einzelfaktoren

d = Küvettschichtdicke (cm)

Die Probenahme erfolgte durch Absorption in 1/10- n Natronlauge, wobei sich gut beständige Phenolate bilden. Zur Analyse diente ein Spektralphotometer 137-UV der Firma Perkin-Elmer & Co.

Es tritt mitunter der Fall ein, daß stark verunreinigte Proben erhalten werden. Die UV-Absorptionsmaxima werden dadurch teilweise in das Gebiet anderer Wellenlängen verschoben. Diese Fehlerursache kann relativ einfach durch vorherige Destillation nach einer in der Literatur²⁴ ausführlich beschriebenen Methode ausgeschaltet werden.

Gesamtkohlenstoffzahl nach der Silicagel-Röhrchenmethode

Wenn entweder in bestimmten Fällen auf die Ermittlung von Einzelkomponenten verzichtet werden kann oder wenn aus den eingangs geschilderten Gründen (Crackprozesse) die Erfassung aller Einzelkomponenten nicht möglich ist, kann eine Bestimmung der Summe aller organischen Anteile nach der Silicagel-Röhrchenmethode²⁴ erfolgen.

Das Prinzip dieser Methode kann wie folgt kurz beschrieben werden. Während jeweils 10 Minuten wird aus der abgasführenden Leitung ein Teilgasstrom von 25 bis 30 Normalliter durch ein mit präpariertem Silicagel gefülltes und mit Schliffstopfen verschließbares Quarzröhrchen gesaugt.

Zur analytischen Bestimmung werden im Laboratorium die bei der Probenahme quantitativ adsorbierten organischen Substanzen bei einer Temperatur von etwa 800°C desorbiert und im trockenen CO₂-freien Sauerstoffstrom an einem Platinkontakt zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt. Im Abgas oder in der Luft bereits vorhandenes Kohlendioxid wird, wie IXFELD und BUCK²⁵ mitteilen, von dem präparierten Silicagel nicht aufgenommen. Eine Beeinflussung des Analyseergebnisses durch das in den Abgasen stets vorhandene Kohlendioxid ist somit ausgeschlossen.

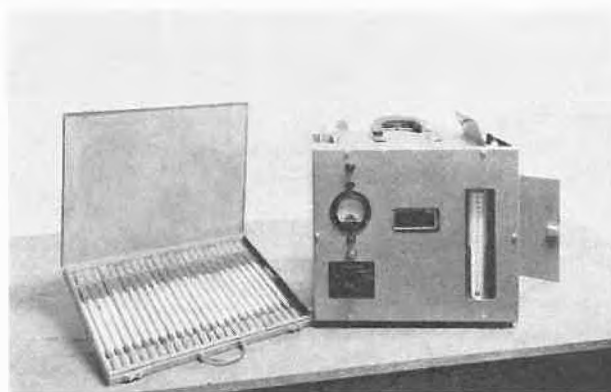


Abb. 5. Probenahmekoffer mit Quarzröhrchen zur Untersuchung von Emissionen organischer Verbindungen nach der Silicagel-Röhrchenmethode. Literatur 24, 25

Schwefeloxide und Halogenverbindungen werden durch Chemosorption an Silberwolfe eliminiert. Die dazu benutzten Apparaturen sind in den Abbildungen 5 (Probenahmekoffer mit Quarzröhrchen nach STRATMANN) und 6 (Desorptionsapparat) dargestellt.

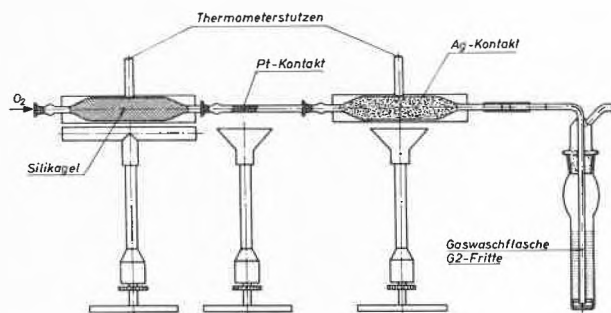


Abb. 6. Desorptionsapparat zur Untersuchung von Emissionen organischer Verbindungen. Literatur 24, 25 (schematisch)

Hinsichtlich der Handhabung und einer ausführlichen Beschreibung der Apparaturen wird auf die genannte Literatur^{24, 25} verwiesen. Das bei der Desorption gebildete Kohlendioxid soll nach IXFELD und BUCK²⁵ in Ba(OH)₂-Lösung absorbiert und danach mit 1/10- n Oxalsäure titrimetrisch bestimmt werden.

Insbesondere bei der Rohgasbestimmung konnte jedoch infolge der relativ hohen Beladung der Silicagel-röhrchen bei der Desorption bei einigen Proben keine quantitative Absorption in der Bariumhydroxidlösung erreicht werden. Ein geeignetes Verfahren wurde vom Verfasser²⁴ schließlich in der Methode der organischen Elementaranalyse gefunden, wonach in U-Röhren zunächst das Wasser an Phosphorpentoxid gebunden und das Kohlendioxid an Natronkalk absorbiert wird. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Feststellung der Gewichtszunahme mittels Wägung.

Zum Abschluß wird noch auf eine Besonderheit aufmerksam gemacht, die sich bei Wirkungsgradbestimmungen an großen Entstaubungs- und Abgasreinigungsanlagen allgemein als vorteilhaft erwiesen hat.

Wie bekannt ist, müssen bei einer exakten Wirkungsgradbestimmung die Messungen gleichzeitig und während derselben Zeitdauer sowohl auf die Rohgas- als auch auf der Reingasseite der Reinigungsanlage erfolgen^{10, 12}. Bei sehr großen Anlagen bedeutet dies, daß die beiden Meßstellen räumlich mitunter sehr weit auseinanderliegen können; z.B. die Rohgasmeßstelle am Ende einer Feuerungsanlage im Kesselhaus und die Reingasseite an der Mündung eines hohen Kamins.

Eine Verständigung des Meßpersonals untereinander durch Funkverbindung oder transportables Telefon verhindert in derartigen Fällen eine Anzahl von Messungen, die im Endergebnis meistens deshalb verworfen werden müssen, weil z.B. die Rohgasmessung – infolge Verstopfung des Meßgerätes o. ä. – «früher als vereinbart» abgebrochen werden mußte.

Bei vorhandener Funkverbindung usw. kann die Reingasseite zum augenblicklichen Abbruch der Messung veranlaßt werden, ohne daß deshalb die Messung für ungültig erklärt zu werden braucht.

Literatur

1. Gesetz zur Änderung der Gewerbeordnung und Ergänzung des Bürgerlichen Gesetzbuches vom 22. Dezember 1959, *Bundesgesetzblatt I* (1959) 781.
2. Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen nach § 16 GewO 4. August 1960, *Bundesgesetzblatt I* (1960) 690.
3. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, gemeinsames Min. Bl. Nr. 26 der Bundesregierung vom 14. September 1964, Carl Heymanns Verlag, Köln 1964.
4. Gesetz zum Schutze vor Luftverunreinigungen, Geräuschen und Erschütterungen, Immissionsschutzgesetz vom 30. April 1962 GV NW 1962, S. 225.
5. Wie Ziffer 4 vom 4. Februar 1964, *Gesetzblatt für Baden-Württemberg*, Nr. 3, S. 55, vom 14. Februar 1964.
6. Wie Ziffer 4 vom 6. Januar 1966, *Niedersächsisches Gesetz- und Verordnungsblatt*, Nr. 1, S. 1, vom 14. Januar 1966.
7. Wie Ziffer 4 vom 28. Juli 1966, *Gesetz- und Verordnungsblatt Rheinland-Pfalz*, Nr. 47 (1966) 211.
8. Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen bei langanhaltenden austauscharmen Wetterlagen, Min. Bl. NW Nr. 138 vom 29. Oktober 1963, S. 1791.
9. J. BERNERT, Luftreinhalte in Gießereien und in der metallverarbeitenden Industrie, *Wirtschaft u. Techn.* 8 (1966) 20–22.
10. J. BERNERT, Staubmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Methoden zur Leistungsmessung von Entstaubungsanlagen, *IWL-Forum* 2 (1964) 331, IWL-Eigenverlag, Köln.
11. J. BERNERT und H. JANOTT, Ein modifiziertes Standard-Staubmeßgerät und seine praktische Anwendung bei Hochtemperaturprozessen und Industrie-Abfallverbrennungsanlagen, *Wasser, Luft u. Betrieb*, Heft 4 (1967) im Druck.
12. VDI-2066: Leistungsmessungen an Entstaubern, *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1966.
13. E. WALTER, Zur Problematik der Entnahmesonden und der Teilstromentnahme für die Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen, *Staub*, Heft 53 (1957) 880–98.
14. W. HANSCH, Zum Problem der Entnahme von Emissionen mit Sonden, *IWL-Forum* 1 (1963) 59–66, IWL-Eigenverlag, Köln.
15. J. BERNERT und H. JANOTT, Erfahrungen bei Emissionsuntersuchungen an Feuerverzinkungsanlagen, *Wasser, Luft u. Betrieb* Nr. 10 (1965) 670–5.
16. VDI-Richtlinie 2452: Messung der Fluor-Ionen-Konzentration, *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1963.
17. Vereinigung der Großkesselbesitzer: Meß- und Analysenverfahren zur Prüfung der Luftverunreinigung durch Feuerungsanlagen, Vulkan-Verlag, Essen 1962.
18. L. GRUPINSKI, Erfahrungen bei Emissionsmessungen zur Bestimmung von Lösemitteldämpfen und Kohlenwasserstoffen, *Wasser, Luft u. Betrieb*, Heft 2 (1966) 77–80.
19. J. BERNERT und V. DITTRICH, Luftreinhalte und Abwasserbehandlung in der industriellen Betriebspraxis, *Wirtschaft u. Techn.* Heft 8 (1964) 16–20.
20. J. BERNERT, Luftverunreinigung durch Dämpfe organischer Lösungsmittel, *Wasser, Luft u. Betrieb*, Heft 9 (1964) 537–40.
21. J. BERNERT, Rechtliche und technische Fragen der industriellen Luftreinhalte unter besonderer Berücksichtigung organischer Geruchsstoffe, *Die Stärke*, Heft 5 (1965) 162–6.
22. J. BERNERT, Abgasreinigung durch katalytische Verbrennung mit Ganzmetall-Katalysatoren, *Wasser, Luft u. Betrieb*, Heft 4 (1965) 235–40.
23. J. BERNERT, Ermittlung der erforderlichen Schornsteinhöhen unter Anwendung von Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Umgebungstopographie, *IWL-Forum* 3 (1966) 401–13, IWL-Eigenverlag, Köln.
24. J. BERNERT, Meßverfahren für die Untersuchung von Emissionen und Immissionen organischer Verbindungen, *Wasser, Luft u. Betrieb*, Heft 6 (1966) 396–406.
25. H. IXFELD und M. BUCK, Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtmenge verbrennbarer organischer Substanzen in Abgasen, *Brennstoff-Chem.* 47 (1966) Heft 2.

Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, Rhenium, and Their Alloys in the Temperature Range 1500–3000°K*

By M. HOCH and C. K. JUN

University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221 (U.S.A.)

Dedicated to Professor August Guyer

Abstract

The thermal conductivities and total emittances of tantalum, tungsten, rhenium, and their alloys, Ta-10W, T₁₁₁, T₂₂₂, and W-25 Re, were measured in the temperature range 1500 to 3000°K. From data in the literature, the high-temperature specific heats of these materials were computed.

* Received March 22, 1967.

Introduction

There is a great need for accurate thermophysical data on the high-temperature refractory metals and their alloys. This paper reports measurements on the thermal conductivities and total emittances of tantalum, tungsten, rhenium, and Ta-10W, T₁₁₁, T₂₂₂, and W-25 Re alloys in the temperature range 1500–3000°K. Also, the

high-temperature specific heats of tungsten, tantalum, and rhenium are evaluated.

Experimental Method

Thermal Conductivity

The temperature distribution on the flat surface of a cylindrical disc heated in vacuum by induction has been used by HOCH *et al.*¹ to determine the thermal conductivity of solid materials. The following equation applies:

$$K = \frac{\epsilon \sigma T_0^4}{4 \left(\frac{dT}{dr^2} \right) a C^0}, \quad (1)$$

where: K = thermal conductivity
 ϵ = total emittance
 σ = Stefan-Boltzmann radiation constant
 T = temperature on the flat surface, function of r
 T_0 = temperature at center of flat circular surface
 a = radius of the specimen
 C^0 = constant, depending on the height-to-diameter ratio of the specimen
 r = independent radial variable

This equation has been applied earlier to various materials (VARDI and HOCH,² HOCH and VARDI,³ JUN and HOCH,⁴ and HOCH and JUN⁵).

Total Emittance

When a specimen is heated to high temperature and then cooled in vacuum, the specimen loses heat from the surface to the surroundings only by radiation. From the power balance, NARASIMHAMURTY *et al.*⁶ derived the relationship

$$\frac{C_p}{\epsilon} = \frac{3 \sigma A}{m} \cdot \frac{d\theta}{d(1/T^3)}, \quad (2)$$

where: C_p = specific heat
 θ = time
 A = area of the sample
 m = mass of the sample

Equation (2) requires the knowledge of the specific heat to obtain the total emittance.

Specific Heat

If the Debye theory holds for solids at elevated temperatures, the heat content of the solid can be expressed as:⁷

$$H_T = A + BT + CT^2 + H_f \exp \left(\frac{S_f}{R} - \frac{H_f}{RT} \right), \quad (3)$$

where: H_T = heat content
 A, B, C = constants
 H_f, S_f = heat and entropy of formation, respectively, of a vacancy in the metal
 R = gas constant

The constants A , B , and C can be evaluated approximately from theoretical considerations. Differentiating Equation (3) with respect to temperature gives the specific heat. As pointed out earlier,⁸ specific heat data obtained by calorimetric and by transient techniques do not agree; only calorimetric data which are more direct will be used to evaluate the constants in Equation (3). As also pointed out earlier,⁷ the best method of evaluating the constants in Equation (3) is by computation of the mean specific heat.

$$\overline{C_p} = \frac{H_T - H_{298}}{T - 298} \quad \text{or} \quad \overline{C_p} = \frac{H_T - H_{273}}{T - 273}.$$

This computation of the mean specific heat rather than the true specific heat is advantageous, first, because it is a very sensitive function, and second, because for every experimental point using a drop calorimeter (which gives $H_T - H_{298}$ or $H_T - H_{273}$) one obtains one value for the mean specific heat. On the other hand, to obtain the true specific heat, $C_p = dH/dT$, the H_T vs T curve has to be evaluated mathematically and then differentiated with respect to T . In this way all points must be taken into consideration. The computation of the mean specific heat also permits the evaluation of the heat and entropy of formation of a vacancy.⁹

Equipment and Experimental Procedure

The equipment and experimental procedure have been described earlier.^{2, 6}

Materials

The tantalum and tungsten were obtained from the Fansteel Metallurgical Corporation, North Chicago (Illinois). The Ta-10 W, T₁₁₁, and T₂₂₂ samples were supplied by the Thermophysics Branch, Air Force Materials Laboratory, Research and Technology Division, Wright-

- ¹ M. HOCH, D. A. NITTI, C. F. GOTTSCHLICH, and P. E. BLACKBURN, New Method for the Determination of Thermal Conductivities Between 1000 and 3000°C, *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*, Academic Press, New York 1962, p. 512-8.
- ² J. VARDI and M. HOCH, Thermal Conductivity of Anisotropic Solids at High Temperatures—The Thermal Conductivity of Molded and Pyrolytic Graphites, *J. Amer. Cer. Soc.* 46 (1963) 129-32.
- ³ M. HOCH and J. VARDI, Thermal Conductivity of TiC, *J. Amer. Cer. Soc.* 46 (1963) 245.
- ⁴ C. K. JUN and M. HOCH, The Thermal Conductivity of Molybdenum at Elevated Temperatures: Influence of Grain Size, *Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures*, The American Society of Mechanical Engineers, New York 1965, p. 296-300.
- ⁵ M. HOCH and C. K. JUN, The Thermal Conductivity of TiB₂, ZrB₂, HfB₂, and NbB₂ at Elevated Temperatures, *NPL Thermal Conductivity Conference, Teddington (England)* 1964.
- ⁶ H. V. L. NARASIMHAMURTY, A. S. IYER, and M. HOCH, Relation Between Specific Heat and Total Emittance in Tantalum, Niobium, Tungsten, and Molybdenum, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 1420-3.

- ⁷ M. HOCH, High Temperature Specific Heat of Refractory Metals and Alloy, *Wright-Patterson Air Force Base, Air Force Materials Laboratory*, AFML-TR-66-360, November 1966.
- ⁸ M. HOCH, Difference in Specific Heat Data Obtained by Transient Techniques and Calorimetric Methods, *Fourth Thermal Conductivity Conference, San Francisco (California)* 1964.
- ⁹ M. HOCH, The Energy and Entropy of Vacancy Formation in Body-Centered Cubic Refractory Metals, *General Electric Company, Nuclear Materials and Propulsion Operation*, GE-TM-65-12-2, November 1965.

Table 1. Chemical composition of the samples (everything in p.p.m., except where noted)

Impurity	Tantalum 1	2 3	4 5	Ta-10 W	T ₁₁₁	T ₂₂₂	W	Re	W-25 Re 1 2
C	19	137, 30 *	0.5	25	22	95	7	47	23 25
H	17	2.7	0.9	ND **	5	12	< 0.5		2
N	17	16	18	ND	23	ND	< 5		ND
O	17	655, 114, 12 *	36	20	34	6	< 5	11, 16	14 22
W				9.0%	7.8%	8.5%			
Hf					2.0%	2.5%			
Re									25.04% 24.5%
Fe									10

* Data indicates segregation.

** Not detected.

Patterson Air Force Base, Ohio. The rhenium and W-25 Re samples were supplied by General Electric Company, Nuclear Materials and Propulsion Operation, Cincinnati (Ohio).

The chemical composition of the various samples is given in Table 1. Grain size, density, and ratio of specific heat to total emittance are given in Table 2.

Experimental Results and Discussion

Specific Heat

The mean specific heats of tungsten and W-25 Re-25 Mo alloy are plotted in Figure 1 on a very extended scale. The agreement among the various authors^{10, 11, 12, 13, 14} is very good. The figure shows that the mean specific heat is a straight line. Thus, in the temperature range considered, the temperature is too low for the last term in Equation (3) to contribute significantly. Using only

Table 2. Density, grain size, and ratio of specific heat to total emittance of the samples

Material	Sample	Density gm/cm ³	Average Grain Diameter mm	Cp/ε cal/gm °K
Ta	1	16.65	0.26	0.210 ± 0.010
	2	16.63		0.195 ± 0.006
	3	16.62	1.04	0.195 ± 0.006
	4	16.63	1.23	0.210 ± 0.010
Ta-10 W	5	16.60	1.86	0.219 ± 0.008
	1	16.91		0.210 ± 0.008
	2	16.91		0.209 ± 0.006
T ₁₁₁	1	16.73		0.199 ± 0.005
	2	16.73		0.209 ± 0.013
T ₂₂₂	1	16.81		0.197 ± 0.004
	2	16.81		0.210 ± 0.004
Re	1	20.97	0.020	0.175 ± 0.012
W-Re	1	19.73	0.216	0.252 ± 0.004
	2	19.19	0.041	0.198 ± 0.003
W	1	18.89		0.142 ± 0.004
	2	19.03		0.153 ± 0.002
	3	19.23	0.035	0.182 ± 0.005

Fig. 1. Mean specific heat of tungsten

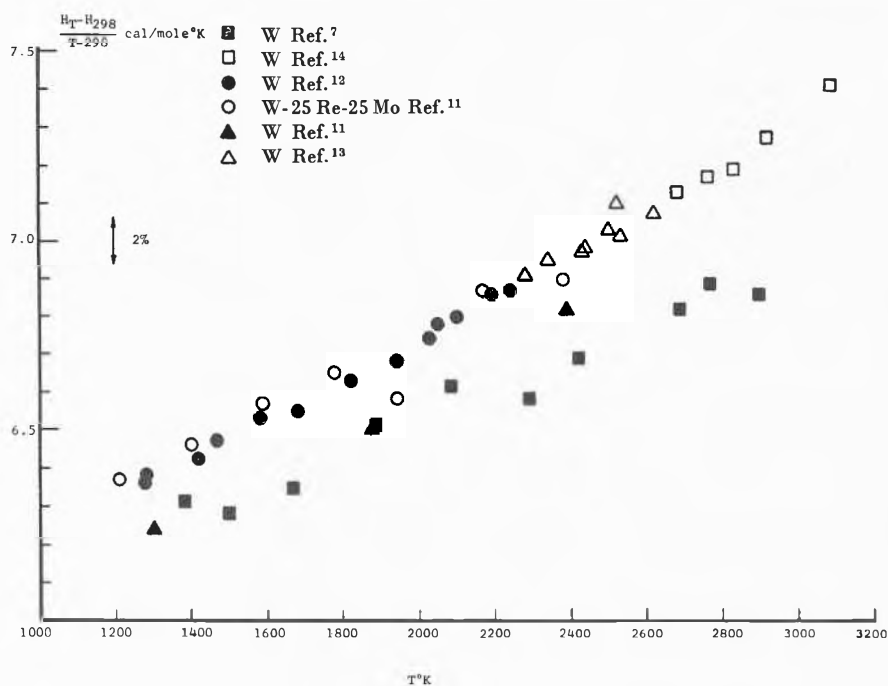
¹⁰ M. HOCH and H. L. JOHNSTON, A High Temperature Drop Calorimeter. The Heat Capacities of Tantalum and Tungsten Between 1000 and 3000 °K, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 855-60.

¹¹ J. B. CONWAY and R. A. HEIN, private communication.

¹² V. YA. CHEKHOVSKOY, B. YA. SHUMJATSKII, and K. A. YAKIMOVICH, The Enthalpy of Tungsten at 350-2000 °C, *Inzh. Fiz. Zh. Akad. Nauk Belorussk SSR* 5 (1962) No. 10, p. 13.

¹³ V. A. KIRILLIN, A. E. SHEINDLIN, and V. YA. CHEKHOVSKOY, Thermodynamic Properties of Tungsten in the Temperature Range 0-2400 °C, *Teploenerg.* 9 (1962) No. 2, p. 63.

¹⁴ V. A. KIRILLIN, A. E. SHEINDLIN, V. YA. CHEKHOVSKOY, and V. A. PETROV, Thermodynamic Properties of Tungsten in the Range 0-3500 °K, *Zh. Fiz. Khim.* 37 (1963) 2249.



the data of CHEKHOVSKOY *et al.*¹² and KIRILLIN *et al.*^{13, 14} one obtains the following expression for the true specific heat of tungsten:

$$C_p = 5.535 + 1.052 \times 10^{-3} T \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \\ 1300 < T < 3000 ^\circ\text{K}.$$

The same expression also applies to the W-25 Re alloy. From figures similar to Figure 1, the specific heat of tantalum and tantalum alloys and the specific heat of rhenium were computed as:⁷

$$\text{Ta } C_p = 5.736 + 0.917 \times 10^{-3} T \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \\ 1300 < T < 2800 ^\circ\text{K},$$

$$\text{Re } C_p = 5.630 + 1.080 \times 10^{-3} T \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \\ 1300 < T < 2600 ^\circ\text{K}.$$

Thermal Conductivity

The experimental results using the various samples are plotted in Figures 2 to 4. In Figure 2, all the data

Table 3. Comparison of tantalum thermal conductivity data

Author	K, watt/cm ² K		
	1500°K	2000°K	3000°K
This research	0.652	0.631	0.587
KRAEV and STEL'MAKH ¹⁵		0.631	0.606
WHEELER ¹⁶	0.648	0.678	0.739

Table 3 gives the thermal conductivity of tantalum as calculated from Equation (4), as computed from the results of KRAEV and STEL'MAKH,¹⁵ and of WHEELER.¹⁶ Both used a thermal diffusivity method, and the specific heat given in this paper was used to compute the thermal conductivity data from their results. At 1500°K WHEELER's and our data agree quite well, whereas at 2000 and 3000°K KRAEV and STEL'MAKH's and our data agree. WHEELER's results increase with increasing temperature, whereas KRAEV and STEL'MAKH's and ours decrease. Earlier thermal conductivity data on tantalum has been compiled and compared with our results.¹⁷

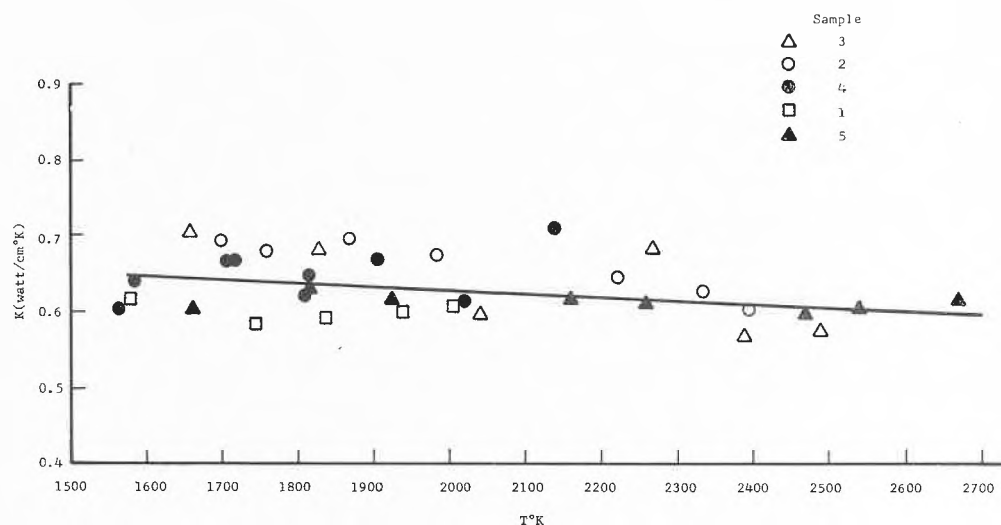


Fig. 2
Thermal conductivity
of tantalum

obtained on tantalum are represented. The best straight line obtained by least squares analysis is:

$$K = (0.718 \pm 0.006) - (0.435 \pm 0.208) \\ \times 10^{-4} T \text{ watt/cm } ^\circ\text{K} \quad 1600 < T < 2700 ^\circ\text{K}. \quad (4)$$

It should be noted that all five samples of tantalum were machined from the same 1" diameter tantalum rod. However, the samples were used differently, heated to high temperature, and several of them used in the study to show that C_p/ϵ^6 is constant, and finally in the thermal conductivity measurements shown here. It can be observed from Table 2 that an extremely large grain growth has occurred during these runs. The data presented in Figure 2 were obtained by two experimentalists; samples 1, 4, and 5 by one, and samples 2 and 3 by the other. Keeping all this in mind, one can see that the data are fairly consistent.

In Figure 3 are plotted the thermal conductivities of the tantalum base alloys. All the thermal conductivities are a little smaller than that of tantalum and their slopes are parallel to each other. The only larger-than-expected fluctuation is observed in the Ta-10 W in which sample No. 1 was first run, then heated to 2700°K, and the other points, marked sample No. 2, taken. This seems to indicate that sample No. 1 was not in equilibrium. The data can be represented as:

¹⁵ O.A. KRAEV and A.A. STEL'MAKH, Thermal Diffusivity of Tantalum, Molybdenum, and Niobium at Temperatures Above 1800°K, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 2 (1964) No. 2, p. 302.

¹⁶ M.J. WHEELER, Thermal Diffusivity at Incandescent Temperatures by a Modulated Electron Beam Technique, *Brit. J. Appl. Physics* 16 (1965) 365.

¹⁷ C. K. JUN and M. HOCH, Thermal Conductivity of Tantalum, Tungsten, and Tantalum-Tungsten Alloys, *Wright-Patterson Air Force Base, Air Force Materials Laboratory, AFML-TR-65-191, May 1965*.

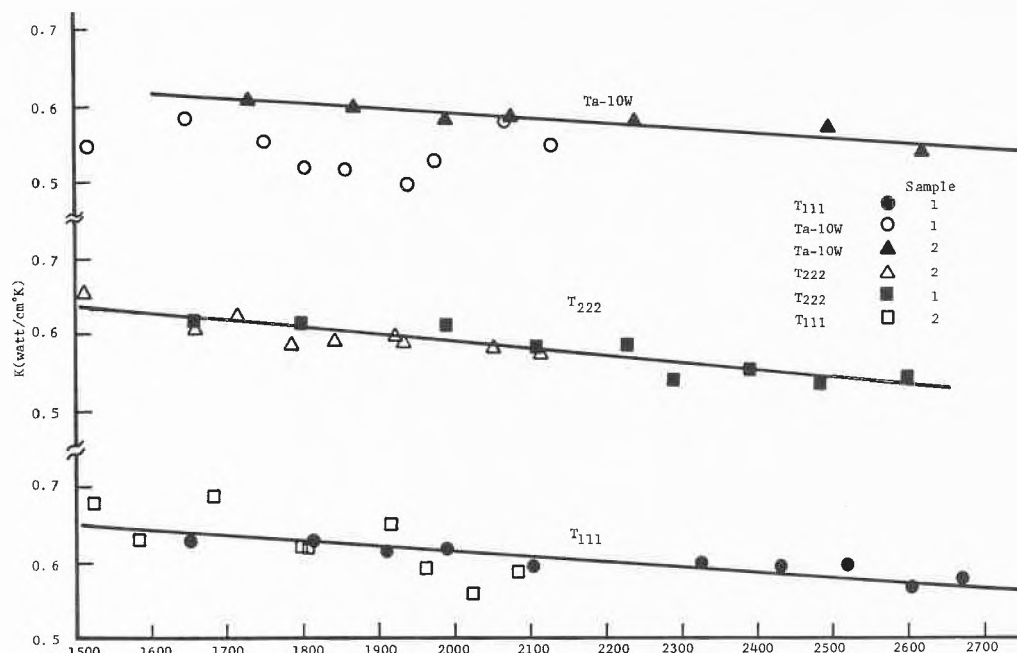


Fig. 3
Thermal conductivity
of tantalum alloys

$$\text{Ta-10 W } K = (0.720 \pm 0.004) - (0.655 \pm 0.082) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^2\text{K } 1600 < T < 2700^\circ\text{K},$$

$$T_{111} \quad K = (0.749 \pm 0.005) - (0.675 \pm 0.141) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^2\text{K } 1600 < T < 2700^\circ\text{K},$$

$$T_{222} \quad K = (0.770 \pm 0.003) - (0.910 \pm 0.103) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^2\text{K } 1600 < T < 2700^\circ\text{K}.$$

Figure 4 presents the data on pure rhenium, tungsten, and W-25 Re alloy. The tungsten samples 1, 2, and 3

were all machined from the same tungsten piece. Sample No. 1 was repolished and machined to obtain sample No. 2, after which it was again repolished to obtain sample No. 3. Inspection of Figure 4 shows that there is a marked decrease in the thermal conductivity of tungsten as one goes from sample No. 1 to No. 2, and an especially large decrease when one goes to sample No. 3. From Table 2 it can be seen that the density increases as the sample number increases. It seems, therefore, that the thermal conductivity of tungsten is

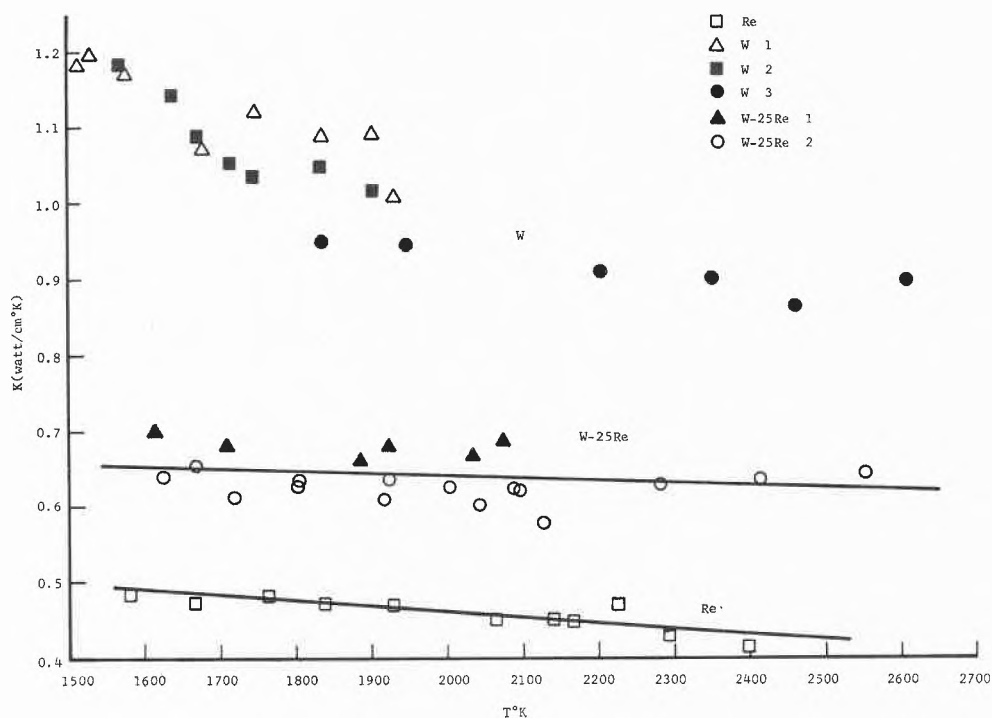


Fig. 4
Thermal conductivity of
tungsten, rhenium and W-25 Re

dependent on the density, and as the density increases, the thermal conductivity decreases. In the W-25 Re material, sample No. 2 is a powdered metallurgy sample and sample No. 1 is an arc-cast sample; the difference between the two shows up in the density and grain size. The thermal conductivities can be expressed as:

$$\text{Re} \quad K = (0.600 \pm 0.005) - (0.712 \pm 0.154) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^\circ\text{K} \quad 1600 < T < 2500^\circ\text{K},$$

$$\text{W} \quad K = (1.109 \pm 0.008) - (0.876 \pm 0.280) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^\circ\text{K} \quad 1800 < T < 2700^\circ\text{K},$$

$$\text{W-25 Re} \quad K = (0.701 \pm 0.007) - (0.304 \pm 0.270) \times 10^{-4} T \text{ watt/cm}^\circ\text{K} \quad 1600 < T < 2700^\circ\text{K}.$$

Table 4 gives a comparison of the authors' results on tungsten with the "most probable" values compiled by

Table 4. Comparison of tungsten thermal conductivity data

Author	K, watt/cm [°] K	
	2000 [°] K	3000 [°] K
This research	0.934	0.846
National Bureau of Standards ¹⁸	1.00	0.91

the National Bureau of Standards.¹⁸ The agreement is extremely good.

Acknowledgment

This research has been supported in part by the Air Force Materials Laboratory, Research and Technology Division, Air Force Systems Command, United States Air Force, Wright-Patterson Air Force Base.

¹⁸ R. W. POWELL, C. Y. HO, and P. E. LILEY, Thermal Conductivity of Selected Materials, *National Standard Reference Data Series - National Bureau of Standards - 8, Washington (D.C.) 1966.*

Molekularsiebkatalysatoren – ihr Aufbau und ihr Einsatz*

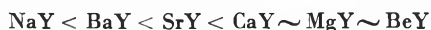
Von S. GÜLLER

Union Carbide Europa S.A., Genf (Schweiz)

Professor August Guyer gewidmet

Summary

It is the objective of this paper to make the chemist working in the field of catalysis aware of catalysts on the basis of Molekularsieves. The specific features of the most interesting types, A, X, Y are described such as composition, crystalline structure, cation-exchange etc. It is shown how particular properties, e.g. polarity, acidity and hydrothermal stability can be built into the Molekularsieve-catalyst. The activity is closely related to the metalion by which the crystal has been exchanged and increases in the following order:



Molekularsieve-catalysts loaded with noble metals (Pt, Pd) have shown amazing results in the field of Sulphur-resistance.

A table gives an idea about the applications in the petroleum and petrochemical industry along with some suggestions what specific properties should be built into a catalyst e.g. metal co-catalyst, cation-exchange and type of crystal.

1. Einführung

Die Katalyse wurde und wird größtenteils noch heute eher als ein Kunsthandwerk denn als eine exakte Wissenschaft betrachtet. Dieses Bild kann sich jedoch in der Zukunft dank den Molekularsiebkatalysatoren grundlegend ändern. Die Patentliteratur über Zeolithkatalysatoren ist bereits zu einem beachtlichen Volumen angewachsen, obschon die ersten Veröffentlichungen erst

aus dem Jahre 1960 datieren. Die Zahl der Prozesse, bei denen zeolithische Katalysatoren Verwendung finden, sei es beim Kracken, Polymerisieren, Reformieren oder sogar bei der NH₃-Synthese, wächst von Tag zu Tag. So dringt der Molekularsiebkatalysator praktisch in jedes Gebiet der chemischen Industrie ein.

2. Der Aufbau der Zeolith-Katalysatoren

Der elementare Baustein des Zeolithkatalysators besteht im wesentlichen aus einem Tetraeder, in dessen Zentrum ein Siliciumatom und an dessen Ecken je ein Sauerstoffatom sitzt (Abb. 1).

Das sich im Zentrum des Tetraeders befindliche Siliciumatom kann ohne weiteres durch ein Aluminium ersetzt werden (Abb. 2).

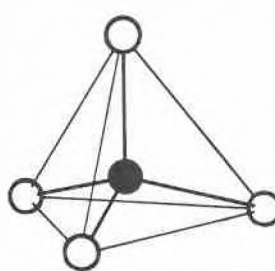


Abb. 1

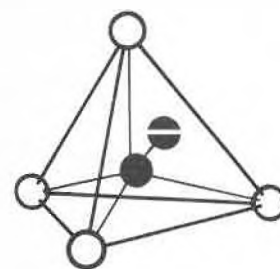


Abb. 2

* Eingegangen am 27. März 1967.

Silicium jedoch besitzt vier Valenzen, währenddem Aluminium nur über deren drei verfügt. Daher benötigt das Aluminium-zentrierte Tetraeder ein Metallion, wie z.B. Natrium, um die vier Sauerstoffatome absättigen zu können. Das einwertige Natriumion kann auch durch ein zweiwertiges Ion, wie z.B. Calcium, ausgetauscht werden, das jedoch als Gegenpart mehr als ein Aluminium-zentriertes Tetraeder benötigt (Abb. 3).

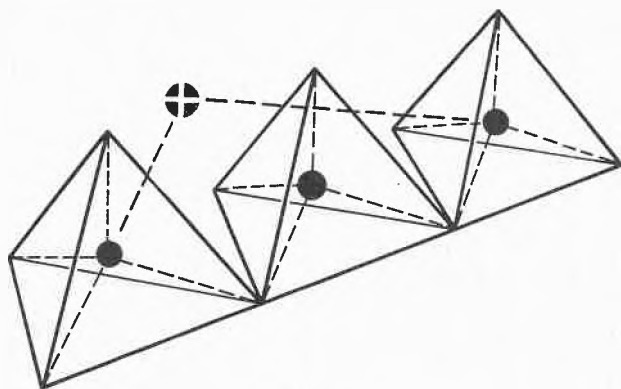


Abb. 3

Der aus diesen Tetraedern aufgebaute Kristall gleicht einer Honigwabe mit relativ großen Hohlräumen, wovon jeder mit den sechs anstoßenden durch Öffnungen oder Poren verbunden ist.

Eine typische Elementarzelle der Type A ist in Abb. 4 dargestellt.

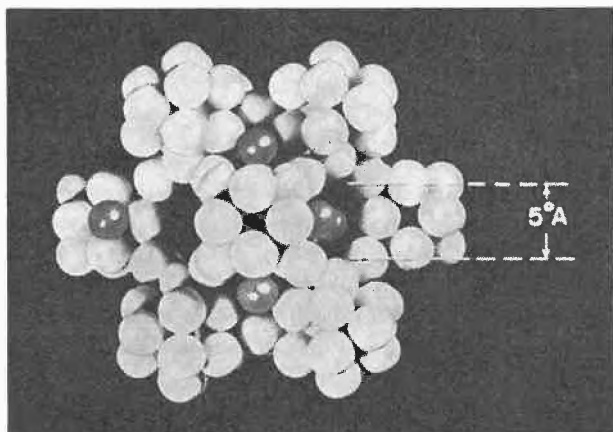


Abb. 4

Die hellen Kugeln stellen Sauerstoffanionen, die dunklen hingegen Calciumkationen dar. Die verhältnismäßig kleinen Aluminium- und Siliciumkationen sind wegen ihrer Stellung im Kristallgefüge nicht sichtbar. Die aus einem Sauerstoffachtring bestehende Pore ist deutlich erkennbar.

3. Die Elektrostatistische Feldtheorie

Die katalytischen Eigenschaften der Molekularsiebe werden hauptsächlich durch das außergewöhnlich starke elektrostatische Feld innerhalb des Aluminiumsilicat-Kristallgitters hervorgerufen. Die Stärke dieses Feldes und daher seine Fähigkeit, eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu polarisieren, hängt weitgehend von der Zusammensetzung des Kristalles ab. Die Molekularsiebtypen X und Y, die in der Katalyse von hauptsächlichstem Interesse sind, haben folgende ungefähre Zusammensetzungen:

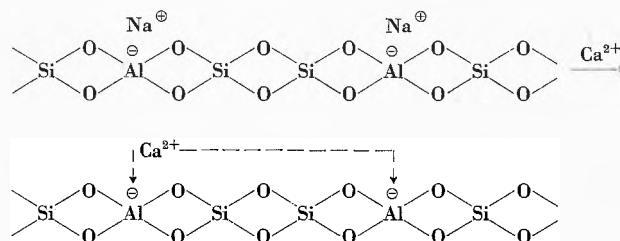


wobei X zwischen 0 und 17, jedoch üblicherweise bei 9 liegt.



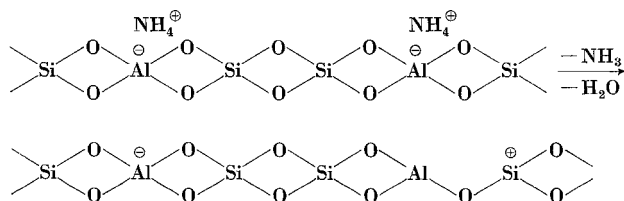
wobei Y zwischen -8 und 20, gewöhnlich aber bei 0 liegt.

In der Na-X-Form wird die negative Ladung auf dem $(AlO_4)^-$ -Tetraeder durch ein räumlich naheliegendes Natriumkation abgesättigt. Wenn durch Ionenaustausch das Natrium durch ein zweiwertiges Calcium ersetzt wird, muß jedes Ion zwei $(AlO_4)^-$ -Ionen absättigen, um den Kristall im wesentlichen neutral zu halten. Die Type «Y» jedoch, die in der zweiwertigen Kationenform vorliegt, hat ein so hohes Silicium-Aluminium-Verhältnis, daß die Bindung zwischen Ca^{2+} und $(AlO_4)^-$ lang und schwach wird; das drückt sich so aus, daß auf dem Kation praktisch eine positive und auf dem $(AlO_4)^-$ eine negative Ladung sitzt:



Dieses vereinfachte Modell zeigt, daß dadurch ein starkes Dipolmoment geschaffen wird, und theoretische Überlegungen haben gezeigt, daß die Energie genügt, um eine C-H-Bindung zu polarisieren.

Starke Dipole werden in der Y-Type auch durch die sogenannte Dekationisierung hervorgerufen. So kann beispielsweise das Natriumion durch das Ammoniumion ersetzt werden, das hierauf durch Erwärmen zersetzt wird. Als Zwischenstufe entsteht eine protonische Form, die bei hohen Temperaturen Wasser abspaltet, wobei außerordentlich starke Dipole entstehen (zusätzlich wird angenommen, daß Aluminium in dreifacher Koordination vorliegen muß, was im wesentlichen einer Lewis-Säure entspricht):



4. Eigenschaften der verschiedenen Typen

Gegenwärtig sind etwa hundert verschiedene Kristallstrukturen von synthetischen Zeolithen bekannt. Die Mehrzahl davon wurde nie in größeren Mengen hergestellt, da ihre hydrolytischen und hydrothermischen Eigenschaften unbefriedigend waren.

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet, ist ein Zeolith eine Substanz, die die folgenden Punkte erfüllt:

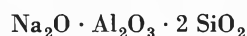
- Metall-Aluminium-Silicat.
- Die Zahl der Sauerstoffe ist gleich zweimal Summe von Silicium plus Aluminium.
- Kristalline Struktur.
- Hydratwasser kann durch Erwärmen ausgetrieben werden.
- Möglichkeit des Ionenaustausches.

Die einzigen Typen, die in der Technik Bedeutung erlangt haben, sind A, X, Y und eine erst kürzlich entwickelte Type L.

a) Type A

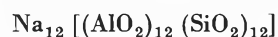
Die Type A ist in der Katalyse nur beschränkt einsatzfähig. Es ist jedoch das in der Adsorption gebräuchliche Produkt.

Die empirische Formel lautet:

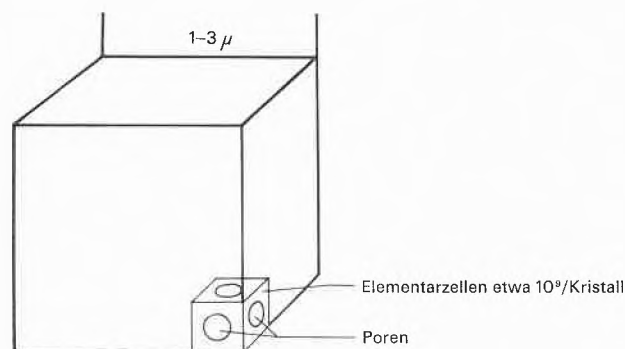


Die Type A ist aus einem Netzwerk von Oktaederstümpfen zusammengesetzt, das sich in allen drei Richtungen des Raumes ausdehnt mit geräumigen Hohlräumen im Zentrum der Elementarzelle.

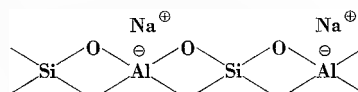
Elementarzelle



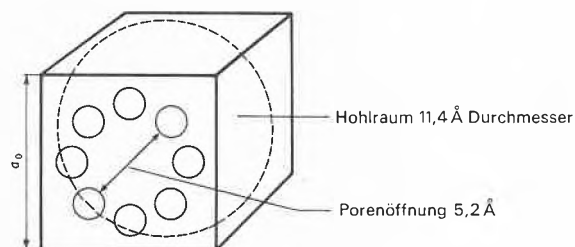
$$a_0 = 12,5 \text{ \AA}$$



Die räumliche Struktur wird durch folgende Formel dargestellt:



Die Elementarzellen setzen sich so im Raume fort, daß ein kubischer Kristall entsteht, dessen Kantenlänge 1 bis 3μ beträgt. Gelegentlich kommen Agglomerate vor, die bis zu 5μ erreichen können.



Die innere Oberfläche, gemessen mittels der BET-Methode, ergibt 700 bis $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Genauigkeit dieser Zahl sollte hingegen nicht überschätzt werden, da die sogenannten β -Räume (eingeschlossen durch die Oktaederstümpfe, mit einem Durchmesser von $6,6 \text{ \AA}$) ein Eindringen der Stickstoffmoleküle nicht erlauben.

Ionenaustausch

Die Porenöffnung kann durch Austausch des Natriums mit Kalium oder Calcium verändert werden.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}^{2+}\text{A} = 5,2 \text{ \AA} \\ \text{Na}^+\text{A} = 4 \text{ \AA} \\ \text{K}^+\text{A} = 3 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Bereich innerhalb dessen die} \\ \text{Porenöffnung der Type A ver-} \\ \text{ändert werden kann.} \end{array}$$

Anwendungen

Vorwiegend Adsorption, Reinigungs- und Trennoperationen.

- $\text{K}^+\text{A} \rightarrow$ Trocknen von Krackgasen, dank des geringen Porendurchmessers Olefine ausgeschlossen, keine Polymerisationserscheinungen und daher keine Kohlenstoffablagerungen.
- $\text{Na}^+\text{A} \rightarrow$ Trocknung von Kühlmitteln (Flüssigkeiten allgemein), statische Trocknung.
- $\text{Ca}^{2+}\text{A} \rightarrow$ IsoSiv, Trennung von
 - n/i -Paraffinen
 - n -Paraffine $\rightarrow 4,6 \text{ \AA}$ Durchmesser
 - i -Paraffine $\rightarrow 5,6 \text{ \AA}$ Durchmesser

Einsatz in der Katalyse

Bisher hat die Type A in der Katalyse nur geringe Bedeutung erlangt. Der Grund dafür liegt weitgehend bei der geringen Porengröße von maximal $5,2 \text{ \AA}$.

Die Firma Socony-Mobil hat jedoch kürzlich einen Beitrag veröffentlicht, in dem die selektive Hydrierung einer Mischung von *n*/*i*-Butylen mittels eines Pt beladenen Molekularsiebkatalysators der Type A beschrieben wird. Da die Platinatome im Innern des Hohlraumes lokalisiert sein müssen, genügt ein gewöhnlicher Ionenaustausch nicht, da die Porenöffnung geringer ist als der Durchmesser des Platins. Es ist daher unerlässlich, das Platin bereits bei der Synthese dem Zeolithen beizumischen.

b) Type X

Die empirische Formel lautet wie folgt:



Das Si/Al-Verhältnis liegt etwas höher als bei der A-Type, die Struktur des Kristalles hingegen ist weit komplexer, wie Abb. 5 zeigt.

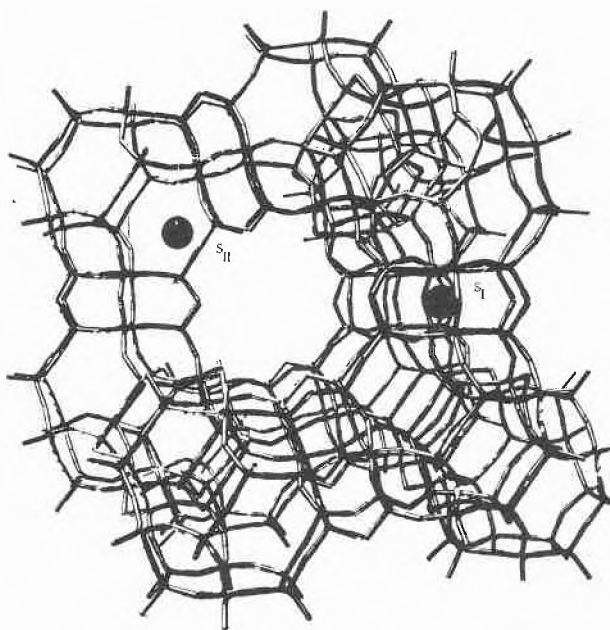
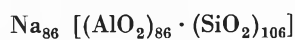


Abb. 5. Kristallstruktur des Molekularsiebkatalysators Type X mit zwei verschiedenen Stellungen der Kationen

Elementarzelle



Zellenabmessungen $a_0 = 24,9 \text{ \AA}$

Dimensionen des Kristalles: 1 bis 3μ

Porenöffnung: Sauerstoff 12-Ring

Ionenaustausch

$\text{Na}^+\text{X} = 9 \text{ \AA}$ $\text{Ca}^{2+}\text{X} = 8 \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$ Bereich, innerhalb dessen die Porenöffnung der Type X verändert werden kann
---	---

Anwendung

1. In der Adsorptionstechnik:

$\text{Ca}^{2+}\text{X} \rightarrow$ Trennung von Aromaten.

$\text{Na}^+\text{X} \rightarrow$ Gleichzeitige Wasser- und Kohlendioxid-entfernung aus Luft in Luftzerlegungsanlagen, Süßen von flüssigen Raffineriegasen (Propan, Butan).

2. In der Katalyse:

Die X-Type findet als Ausgangsmaterial für Crackkatalysatoren Verwendung. Der erste Katalysator dieser Art war ein Zeolith der Type X, der in einer Grundmasse von Aluminiumsilicat eingebettet in Form von Kugeln eingesetzt wurde. In den USA enthalten mehr als 60% aller Crackkatalysatoren bis zu einem gewissen Maße Molekularsiebe.

Die X-Type ist jedoch thermisch nicht allzu beständig. Die kristalline Struktur löst sich in Gegenwart von Wasser bei hohen Temperaturen auf und geht in eine amorphe Masse über. Durch Austausch mit seltenen Erden hingegen soll eine beträchtliche Steigerung der thermischen und zyklischen Stabilität erreichbar sein. Dieses Verhalten wird hervorgerufen durch die Stellung der Kationen in Position S II (siehe Abb. 5) des zentralen Hohlraumes.

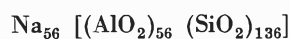
c) Type Y

Diese Type hat auf dem Gebiete der Katalyse die größte Bedeutung erlangt. Die empirische Formel lautet:



wobei der Anteil des Silicates zwischen 3 bis 6 betragen kann.

Elementarzelle



Zellenabmessung $a_0 = 24,7 \text{ \AA}$

Größe des Kristalles: 0,5 bis $1,5 \mu$.

Durch das Verändern des Silicium-Aluminium-Verhältnisses haben wir es in der Hand, einige katalytische Eigenschaften zu beeinflussen.

a) Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses ergibt höhere thermische Stabilität

Type X: 24stündige Behandlung mit Dampf bei $300^\circ\text{C} \rightarrow$ kristalline Struktur bricht zusammen.

Type Y: 24stündige Behandlung mit Dampf bei $500^\circ\text{C} \rightarrow$ keine Veränderung des Kristallgefüges feststellbar.

b) Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses ergibt verbesserte Säurebeständigkeit

Type A: $\geq \text{pH } 5$

Type X: $\geq \text{pH } 5$

Type Y: $\geq \text{pH } 3$

c) *Kontrollierbare Azidität*

Die sauren Eigenschaften können erhöht werden durch:

1. Kationenaustausch
(zweiwertige Ionen > einwertige Ionen)
2. Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses
3. Dekationisierung

Es wird angenommen, daß die dekationisierte Form Aluminium in dreifacher Koordination enthält (aktive Zentren vom Type einer Lewis-Säure). H^+ (Brönsted-Säure) konnte bisher in einem Zeolithen nicht nachgewiesen werden.

5. Versuchsergebnisse

Zur Illustration des in den vorherigen Kapiteln Gesagten sollen in diesem Paragraphen noch einige konkrete Beispiele gestreift werden, mit Beschränkung auf Alkylierungs-, Krack- und Isomerisierungsreaktionen.

1. Alkylierung

Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung des bisher in konventionellen Anlagen verwendeten Katalysators, Phosphorsäure auf Kieselgur, und des spezifischen Alkylierungskatalysators auf Basis Molekularsiebe (SK-500).

Alkylierung von Benzol mit Propylen

Prozeßbedingungen	H_3PO_4 /Kieselgur	SK-500
Temperatur °C	210–260	130–140
Druck kg/cm^2	20–22	7
Benzol-Raumgeschwindigkeit g/g Kat./Std.	2–3,5	5–10
Molverhältnis Benzol/Propylen	3–10	6
% Propylen umgesetzt	90–95	94–95

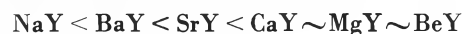
Mit dem Molekularsiebkatalysator werden also hohe Umsätze erreicht bei bedeutend milderem Prozeßbedingungen.

2. Krackreaktionen

Als Beispiel einer Krackreaktion soll die Spaltung von Cumol gezeigt werden. Diese Reaktion wurde mit einem Katalysator der Type Y ausgeführt, die mit verschiedensten Kationen ausgetauscht war.

Katalysator	Temperatur °C	Umsatz %
BeY	400	99+
	450	99+
MgY	300	99+
	450	99+
CaY	450	99+
SrY	450	79
BaY	450	49
	550	85
NaY	450	8
	550	61

Eine Steigerung der Aktivität, die mit dem Austausch der Kationen verbunden ist, kann also in der folgenden Reihenfolge festgestellt werden:



3. Isomerisierungsreaktionen

Die folgende Tabelle, die Isomerisierung von *n*-Hexan darstellend, gibt eine Zusammenfassung der Resultate, ausgeführt mit einem konventionellen amorphen Aluminiumsilicat und einem spezifischen Isomerisationskatalysator auf Basis Molekularsieb.

Produkt %	Aluminiumsilicat	Mg Y
2,2-dimethylbutan	0,4	10,1
<i>n</i> -C ₆	95,2	81,6
Total <i>i</i> -Hexan in C ₆	1,5	16,4

Der Molekularsiebkatalysator zeigt also eine wesentlich höhere Aktivität bei der Isomerisierung von *n*-Hexan als der konventionelle Kontakt.

6. Metallbeladung

Eine Vielzahl von katalytisch aktiven Metallen kann auf Molekularsieben deponiert werden. Zu den gebräuchlichsten Methoden der Beladung gehören die Imprägnierung und die Adsorption. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß die Einführung von Metallen durch Ionenaustausch den höchst möglichen Grad der Verteilung innerhalb des Kristalles ergibt. Es wird sogar angenommen, daß die Metalle im atomaren Zustand vorliegen, wobei mit rund 1 Atom/10 Elementarzellen gerechnet wird.

Metall-imprägnierte und Metall-ausgetauschte Molekularsiebkatalysatoren zeigen völlig unterschiedliches Verhalten hinsichtlich Beständigkeit gegenüber Schwefelverbindungen. Der Einfluß von Schwefelverbindungen auf einen *Pd*-ausgetauschten Isomerisationskatalysator ist aus Abb. 6 ersichtlich (der Katalysator trägt die Bezeichnung SK-100).

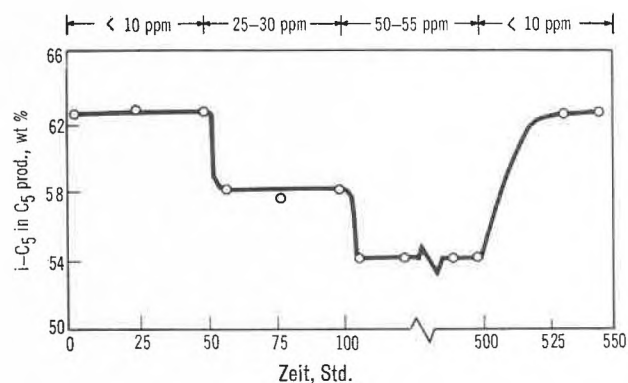


Abb. 6

Ein *Pd-imprägnierter* Katalysator hingegen zeigt bei der selben Behandlung eine stetig abnehmende Aktivität.

7. Die Wahl des Katalysators

Wo die katalytische Wirkung darin besteht, eine C-H-Bindung zu polarisieren, kann die Aktivität weitgehend vorausgesagt werden. Weil die Stärke des Feldes von der Zahl und Art der Kationen abhängt und da die Konzentration der Kationen weitgehend mit der Anzahl der Aluminiumtetraeder übereinstimmt (Kristall elektrisch neutral), kann die katalytische Aktivität direkt beeinflusst werden entweder durch Austausch mit den geeigneten Kationen oder durch Änderung des Aluminiumgehaltes im Kristall.

Die meisten gebräuchlichen Metalle lassen sich in einen Molekularsiebkatalysator einbauen, wie z.B. Kalium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Kupfer, Nickel, Mangan, Silber, Palladium und Platin. Der Wissenschaftler hat es nun in der Hand, den geeigneten Katalysator für seine spezifische Reaktion auszuwählen.

Um einen zeolithischen Katalysator herzustellen für:

1. *Hydrierungs-Dehydrierungs-Reaktionen*, wählt man am ehesten Kobalt, Nickel, Rhodium, Palladium, Rhenium oder Platin, die alle imstande sind, ein Wasserstoffatom kräftig genug zu binden, um den gewünschten katalytischen Effekt zu erzielen.
2. *Oxydationsreaktionen* sollte Vanadium, Mangan, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber oder Platin Verwendung finden.
3. *Isomerisationsreaktionen* kann der Kristall, der so modifiziert wurde, daß er Carboniumionenreaktionen katalysiert, mit denselben Metallen wie bei Hydrierungen/Dehydrierungen beladen werden.
4. *Halogenierungen – Dehalogenierungen* tauscht man mit Metallen aus, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen, wie z.B. Eisen und Kupfer.

Die nachfolgende Tabelle soll dem auf dem Gebiete der Katalyse tätigen Chemiker die Grundlagen vermitteln, um beim Einsatz von Molekularsiebkatalysatoren rasch und mühelos ans Ziel zu kommen.

Prozesse, die mit Molekularsiebkatalysatoren durchgeführt werden können

Reaktionen	Einsatz/Produkt	Zu verwendender Molekularsiebkatalysator			Bemerkungen
		Metall-Ko-Katalysator	Kation	Kristall-Type	
Katalytisches Kracken	Gasöl/Benzin		Dekationisiert oder mehrwertig	X und Y	Höhere Ausbeute, weniger Gas- und Rußbildung
Isomerisation	Leicht-Benzin/hochoktanige Benzinkomponente	Edelmetalle	Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Lästige Aktivatoren unnötig, hohe Selektivität und S-Beständigkeit
Katalytisches Reformieren	Naphtha/Benzin	Edelmetalle	Mehrwertig	Y	Aktivatoren unnötig, Benzin mit geringer Sensitivität
Polymerisation	Niedermolekulare Olefine/Benzin		Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Nicht korrodierend
Alkylierung	Aromaten + Olefine/Alkylierte Aromaten		Dekationisiert oder mehrwertig	Y	Nicht korrodierend, Vorbehandlung des Einsatzes minimal
Hydrodealkylierung	Toluol/Benzol	Metalle der Gruppe VIII, Cu	Einwertig	X und Y	Hohe Aktivität, verbesserte Selektivität
Hydrierung	Benzol/Cyclohexan	Metalle der Gruppe VIII	Einwertig	X und Y	Größere S-Beständigkeit
Selektive Hydrierung	<i>n</i> / <i>i</i> -Olefine/ <i>n</i> -Paraffine + <i>i</i> -Olefine	Metalle der Gruppe VIII	Einwertig oder mehrwertig	A	Trennungsprobleme gering
Methanierung	Synthesegas/Methan	Co, Ni	Einwertig	X, Y	Hohe Ausbeuten, S-Beständigkeit
Dehydrierung	Äthylbenzol/Styrol	Cr, Cu, Ni	Einwertig oder mehrwertig	X, Y	Verbesserte Selektivität
Dehydratisierung	Alkohole + Säuren/Ester		Einwertig oder mehrwertig	A	Höhere Ausbeuten, schnelle Reaktionen
Dehydrohalogenierung	Alkylhalogenide/Olefine		Einwertig	A	Moleküldimensionen, Selektivität

The Hydrocracking of Egyptian Heavy Residual Fuel Oils*

By M. SALLALY and A. EL SAID

Faculty of Engineering, Cairo University, Guizah-Cairo (Egypt, U. A. R.)

Dedicated to Professor August Guyer

Summary

The hydrocracking of straight-run residual fuel oils obtained from heavy egyptian crudes was investigated. A recently developed process, using a molybdenum- and cobalt-containing catalyst, has shown significant advantages over the established Varga process: The advantages observed reside in better middle distillates' yields, lower reaction pressure and one stage operation. A processing scheme based on hydrocracking appears to be the most attractive alternative which may be applied to adapt yield distribution of products obtainable from heavy egyptian crude oils to the local market requirements.

1. Introduction

The great majority of crude oils produced from oil fields discovered in the United Arab Republic-Egypt prior to 1960 are of the sour heavy type. Table 1 compiles the most significant characteristics of some of these crudes, as compared to the imported russian and arabian crude oils, while Table 2 gives the yields of marketable

Table 2. Marketable straight run products obtainable from some U. A. R. oils (% weight)

Products	Gharib	Matamer	Balayim	Arabian	Russian
Gases	1.19	0.43	0.87	0.99	1.33
L. P. G.	0.61	0.22	0.18	1.36	0.85
Gasoline	8.93	1.55	6.72	13.23	15.45
Kerosene	5.56	—	—	17.90	10.02
Gasoil	2.78	—	—	10.40	13.08
Diesel oil	3.51	—	—	4.26	4.43
Residual fuel oil	74.73	95.42	89.85	49.45	52.42
Sulfur	0.28	—	—	—	—
Losses	2.41	2.38	2.38	2.41	2.42
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

distillates.** A study of the Middle-East (including the United Arab Republic) and European market situation reveals that the general trend of processing crude oils should be directed towards minimizing gasoline yields,

Table 1. Main characteristics of representative crude oils produced in the U. A. R.-Egypt prior to 1960

Characteristics	Gharib	Matamer	Balayim	Bakr	Karim	Arabian	Russian
Specific gravity 15/4°C	0.9035	0.9488	0.9328	0.9350	0.9530	0.854	0.860
Sulphur content, % weight	2.85	2.55	2.8	4.6	4	1.6	1.45
Water content, % volume	0.55	0.6	0.23	0.15	0.2	0.05	0.25
Salt content, % weight	0.007	0.008	0.2	0.012	0.005	0.002	0.005
Pour point, °F	25	20	34	34	42	< 20 °F	< 20 °F
Sediments, % weight	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	absent	absent
Conradson carbon, % weight	8.6	9.9	12.3	10.8	14.4	3.4	3.35
Ash content, % weight	0.028	—	0.06	0.035	0.013	0.02	0.02
Viscosity Red 1 at 100°F (seconds)	125	1150	450	940	3035	37	40
Reid V. P. at 100°F (psig.)	4	0.1	—	2.8	2.4	—	6
<i>Distillation:</i>							
I. B. P., °C	65	—	65	68	68	53	53.5
% volume recovered at 100°C	3.5	—	5	3.5	3	8	12.0
% „ „ „ 125°C	7.0	—	7	8.0	5	14	18.0
% „ „ „ 150°C	11.0	—	11	12.0	8	20	26.0
% „ „ „ 175°C	15.0	1	14	14.0	10	26	32.0
% „ „ „ 200°C	19.0	3	17	16.0	12	31	37.0
% „ „ „ 225°C	23.0	6	20	21.0	15	36	42.0
% „ „ „ 250°C	27.0	9	22	26.5	17	41	46.5
% „ „ „ 275°C	31.0	11.5	25	28.0	20	46	52.0
% „ „ „ 300°C	35.0	11.5	33	35.0	25	52	56.0

straight-run products obtainable from a few typical crudes listed in Table 1. A characteristic feature common to all egyptian crude oils mentioned is the low gasoline content and the practical absence of middle

* Received March 28, 1967.

**The newly discovered fields of Marine Balayim, Morgan and El Alamain are producing high API gravity oils, containing distillate products in amounts and qualities comparable to the arabian or Kuwait crude oils.

Table 3. Annual yields of products obtained from processing Balayim residue by the delayed coking process

	Tons/year
<i>Feed</i>	
Balayim residue	1,700,000
Asphaltic and waxy residues (from lube manufacturing process)	105,600
Full range naphtha	486,000
Total	2,291,600
<i>Products</i>	
Gasoline O. N. 100	290,000
Kerosene	578,000
Gas oil	275,000
Diesel oil	189,000
Fuel oil	82,400
Propane (L. P. G.)	46,200
Butane (L. P. G.)	42,300
Light hydrocarbon gases	70,800
Light gasoline (raw material for Petrochemicals)	120,000
Naphtha (reforming feedstock)	86,000
Sulphur	28,200
Coke	382,000
Benzene	3,000
Dodecyl benzene	6,000
Losses and unaccounted for	92,700
Total	2,291,600

while increasing middle distillates and light fuel production to the maximum possible. To achieve this goal, either of two alternative processing schemes may be adopted: Bottoms from conventional distillation units are further fed to either a coker or a hydrocracker.

Attention was especially focused on the Balayim oil field,¹ which was discovered in 1955 on the Sinai Peninsula, 210 km south of Suez, because production rates from this particular field exceed by far those from other fields. Prior to 1965, Land Balayim crude oil was processed in the U.A.R. by conventional atmospheric distillation, to produce 92% residual fuel oil and 8% gasoline. As part of a scheme to adapt product yields to the local market consumption figures, a delayed coking unit was put into operation in 1965 for the further processing of Balayim residual fuel at the rate of 1,700,000 tons/year. The coker complex, comprising catalytic reforming, hydro-desulphurization and sulphur recovery facilities, produces a variety of products which are listed in Table 3; the important yield of middle distillates is the most attractive feature of the process. The only disadvantage of such a processing scheme lies in the production of coke with high sulphur content to such an extent, that its utilization is often connected with serious difficulties. This is why it was thought of hydrocracking, as a possible improvement of the adopted processing trend.

The purpose of this investigation is therefore to evaluate hydrocracking as a means of increasing the proportion of middle distillate products obtainable from Land Balayim crude oil.

¹ *Petroleum* 23 (1960) 224-9.

2. Upgrading Land Balayim fuel oil by the Varga hydrocracking process

Destructive hydrogenation of coal tar and heavy residual fuel oils was already a common practice in the early twenties of our century, after Dr. PIER of the BASF in Germany had developed the preliminary experiments of Professor BERGIUS (1913) into an industrial process. The pressures prevailing in the reactor, at that time, were in the range between 200 and 1000 atmospheres, which is considered as a serious disadvantage. Recent improvements were introduced in 1956 by Professor VARGA in Hungary and the first true hydrocracking process, called the Varga process, uses an iron oxide catalyst on a coal carrier and is operated at a relatively moderate pressure.^{2,3} It is beyond the scope of our report to give a detailed description of the latter process.

In 1962, a pilot scale investigation was carried out at the «Institute for high pressure techniques» in Hungary on the hydrocracking of Balayim, Bakr and Karim crude oils by the Varga process. We will limit our report to the experiments on Balayim crude. Liquid phase hydrocracking of this crude oil was carried out in a two liter reactor at a pressure of 70 kg/cm², a temperature of

Table 4. Main characteristics of Land Balayim crude oil

Tests	Results
Specific gravity 25/4 °C	0.9289
Asphaltenes, % weight	9.5
Sulfur content, % weight	3.13
Salt content, % weight	—
<i>Distillates % volume</i>	
Boiling range I. B. P. -180 °C	10.0
„ „ 180-350 °C	19.5
„ „ 350-400 °C	8.6
„ „ 400-500 °C	13.8
„ „ > 500 °C	47.2
Losses	0.9
<i>Characteristics of fractions</i>	
I. Gasoline fraction (I. B. P. to 180 °C)	
Specific gravity 25/4 °C	0.7361
Sulphur content, % weight	0.13
II. Diesel oil (180 to 350 °C)	
Specific gravity 25/4 °C	0.8373
Sulphur contents, % weight	1.72
Pour point, °C	19.5
III. Fraction (350 to 400 °C)	
Specific gravity 25/4 °C	0.8911
Sulphur content, % weight	2.68
Pour point, °C	18
IV. Fraction 400 to 500 °C	
Specific gravity 25/4 °C	0.9230
Sulphur content, % weight	2.56
V. Fraction boiling above 500 °C	
Specific gravity 25/4 °C	1.061
Sulphur content, % weight	4.31

² J. VARGA, GY. RABO and A. SZEKELY, *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.* 5 (1955) 433-51.

³ J. VARGA, J. KAROLYI, GY. RABO, P. STEINGAGZNER, A. SZEKELY and A. ZALAI, *Petroleum Refiner* 36 (1957) fasc. 9.

443°C and a volumetric space velocity of 1.01 kg/liter/hour. The characteristics of the Balayim crude oil⁴ fed to the reactor are given in Table 4, while Table 5 compiles yields and significant qualities of the products obtained. * Reported results show that the Varga hydrocracking process, if compared to straight run fractionation, does not increase gasoline yield significantly, while it increases diesel fuel output (180 to 350°C cut) to approximately twice its original value, on the expense of the residue boiling above 500°C.

Table 5. Yields and qualities of products obtained from the hydrocracking of Land Balayim crude oil by the Varga process

Feed	% weight	
Balayim crude oil	100	
Catalyst	7.7	
Hydrogen	0.6	
	108.3	

Products	Boiling range	% weight	Inspection
1. Gasoline	I.B.P. -180°C	9.7	
Specific gravity 20/4°C			0.785
Sulphur % weight			0.1
O.N. (motor) + 4 cm ³ TEL			70.8
2. Diesel Oil	180-350°C	38.6	
Specific gravity 20/4°C			0.845
Sulphur, % weight			0.2
Pour point, °C			-19
Centane number			46
3. Light Fuel oil	350-400°C	13.3	
Specific gravity 20/4°C			0.881
Sulphur, % weight			0.5
Pour point, °C			20
Engler viscosity at 50°C, degrees			1.7
4. Heavy fuel oil	400-500°C	15.2	
Specific gravity 50/4°C			0.920
Sulphur, % weight			1.9
Pour point, °C			35
5. Residue	above 500°C	25.5	
Specific gravity 50/4°C			1.18
Solids (including catalyst), % weight			18-22
6. Gases and losses		6.0	
Total		108.3	

3. The hydrocracking of Land Balayim residue using molybdenum and cobalt containing catalysts

Since 1950, extensive research has been carried out in the U.S.S.R., at the Academy of Science, under the supervision of Y. R. KATSOBASHVILLI, on the hydrocracking of residual fuel oils at low pressures (10 to 30 atm). Within the framework of this research plan, experiments were performed on Land Balayim residue. Because of its high viscosity and its excessive asphaltenes and resins content, which would cause a rapid deactivation of the

Table 6. Properties of residue and diluent subjected to hydrocracking

Parameters	Residue	Diluent
Specific gravity 20/4°C	0.9827	0.8165
Sulphur, % weight	3.8	1.24
Asphaltenes, % weight	17.5	-
Conradson carbon, % weight	17.0	-
Distillation		
I. B. P. °C	250	200
Recovery up to 200°C volume %	-	-
„ „ „ 250°C „	1.0	100
„ „ „ 300°C „	5.0	-
„ „ „ 350°C „	12.5	-
„ „ „ 400°C „	20.0	-
„ „ „ 450°C „	28.5	-
„ „ „ 500°C „	40.0	-
Fraction boiling above 500°C volume %	60.0	-

catalyst,⁵ the Balayim fuel oil had to be admixed with 33,3% by weight of a distillate fraction as diluent; the properties of fuel oil and diluent are given in Table 6.

Fig. 1 represents a flow diagram of the test apparatus.

A brief outline of the experimental procedure follows: The reactor, having a total volume of 500 cm³, was filled with 300 cm³ fresh catalyst (grain size: 2 mm). After circulating

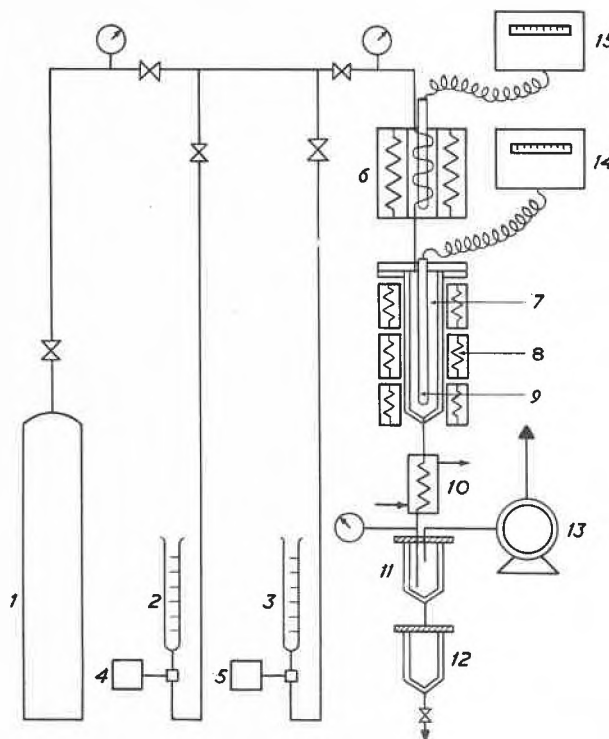


Fig. 1. Simplified flow diagram of hydrocracking pilot unit (test equipment). 1 Hydrogen container, 2 Feed burette, 3 Water burette, 4 Feed pump, 5 Displacement water pump, 6 Preheater, 7 Reactor, 8 Reactor heater, 9 Thermocouple well, 10 Cooler, 11 High pressure separator, 12 Low pressure separator, 13 Flow meter for gaseous products, 14 and 15 Temperature recorders

* Private communication.

⁴ *Petroleum* 19 (1956) 273-6.

⁵ Y. R. KATSOBASHVILLI and N. S. KORKOBA, *Petroleum Inst. Bull. Acad. Sci. U.S.S.R.* 6 (1955) fasc. 10.

Table 7. Hydrocracking of Land Balayim residue

	Test numbers							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I. Conditions of tests								
Type of catalyst	A	A	A	A	A	A	A	B
Temperature, °C	460	480	430	510	480	460	480	480
Pressure, kg/cm ²	30	30	30	30	30	30	30	30
Volumetric space velocity, kg. liter ⁻¹ . hour ⁻¹	1.80	1.80	1.74	2.74	2.70	2.40	2.62	1.80
Hydrogen feed rate liter/kg liq. feed (at N.T.P.)	885	877	765	1131	1021	1023	1178	976
II. Products output								
Gas and losses, % weight	13.0	14.15	12.25	20.07	15.52	13.5	15.61	12.82
Liquid hydrocracked product, % weight	80.5	77.5	84.4	70.0	78.0	82.0	79.0	80.0
Coke, % weight	6.5	8.35	3.35	9.93	6.48	4.5	5.39	7.18
III. Characteristics of liquid hydrocracked product:								
Density	0.843	0.836	0.858	0.827	0.848	0.843	0.846	0.835
Sulphur content, % weight	0.54	0.42	1.00	0.33	0.82	1.00	0.85	0.51
Iodine number	8	14	6	20	12	8	10	6
Asphaltenes, % weight	0.26	0.27	1.53	0.19	0.91	0.31	0.42	0.49
Fractions output, % weight								
I. B. P. to 200°C	14.0	24.5	10.0	39.5	17.5	13.0	17.5	20.0
200–300°C	46.0	40.0	46.5	26.5	38.5	45.0	35.0	37.0
300–350°C	9.8	11.3	9.0	15.0	12.5	10.0	9.5	11.8
350–500°C	29.0	22.5	24.5	18.5	26.8	24.0	29.5	25.0
Residue Boiling above 500°C	1.2	1.7	10.0	0.5	4.7	8.0	8.5	6.2

hydrogen through the system during thirty minutes, under the same conditions of pressure and temperature set for the experiment, the preheated feed, together with the hydrogen was introduced at a constant rate into the reactor. The quantitative recovery of products from the system was achieved by displacement, in such a way, that water was pumped through the catalyst bed, maintaining the experiment's pressure and temperature levels. The effluent from the reactor was cooled and separated in a two stage separator into a vapour- and a liquid-phase.

Eight experiments were carried out, for the purpose of studying the effects of temperature, volumetric space velocity, hydrogen-to-feed ratio and type of catalyst on the yields (Table 7) and qualities (Table 8) of the products. A discussion of the results obtained is given below:

a) *Effect of temperature:* Experiments 1 to 4 show that a rise in reaction temperature, while maintaining

Table 8. Characteristics of fractions obtained from the hydrocracked liquid product

	Tests numbers							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I. Gasoline fraction I. B. P. –200°C								
Specific gravity 20/4°C	0.753	0.746	0.762	0.765	0.761	0.761	0.753	0.755
Sulphur, % weight	0.20	0.12	0.25	0.05	0.15	0.15	0.21	0.09
Iodine number	22.6	14.0	26.7	18.1	35.9	40.1	35.3	24.5
Octane number (motor)	61	53	51	58	51	59	53	57
II. Fraction 200–300°C								
Specific gravity 20/4°C	0.827	0.832	0.823	0.825	0.821	0.821	0.822	0.825
Sulphur, % weight	0.61	0.57	0.64	0.26	0.53	0.77	0.56	0.35
Iodine number	4.0	4.6	6	2.4	2.2	3.2	4.1	3.6
Sulphonated matter, % volume	31.7	36.7	31.8	11.7	23.2	35.4	32.8	38.9
III. Fraction 300–350°C								
Specific gravity 20/4°C	0.975	0.880	0.869	0.899	0.863	0.863	0.862	0.859
Sulphur, % weight	1.14	1.07	1.32	0.80	1.04	1.31	1.22	0.77
IV. Fraction 350–500°C								
Specific gravity 20/4°C	0.913	0.907	0.913	0.911	0.912	0.905	0.908	0.903
Sulphur, % weight	0.97	0.90	1.49	0.93	1.53	1.60	1.04	0.70
V. Residue boiling above 500°C								
Specific gravity 20/4°C	0.956	0.998	1.031	1.021	1.054	0.988	1.009	0.997
Sulphur, % weight	1.18	0.89	2.06	1.21	1.56	1.80	2.25	2.02

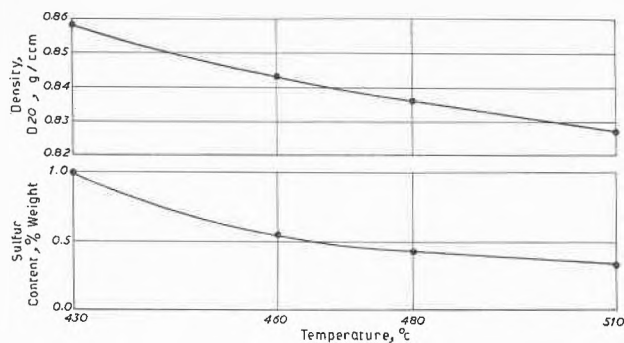


Fig. 2. The effect of temperature on the properties of the liquid product obtained from hydrocracking Land Balayim residual fuel oil (Volumetric space velocity: 1.8 kg/liter/hour)

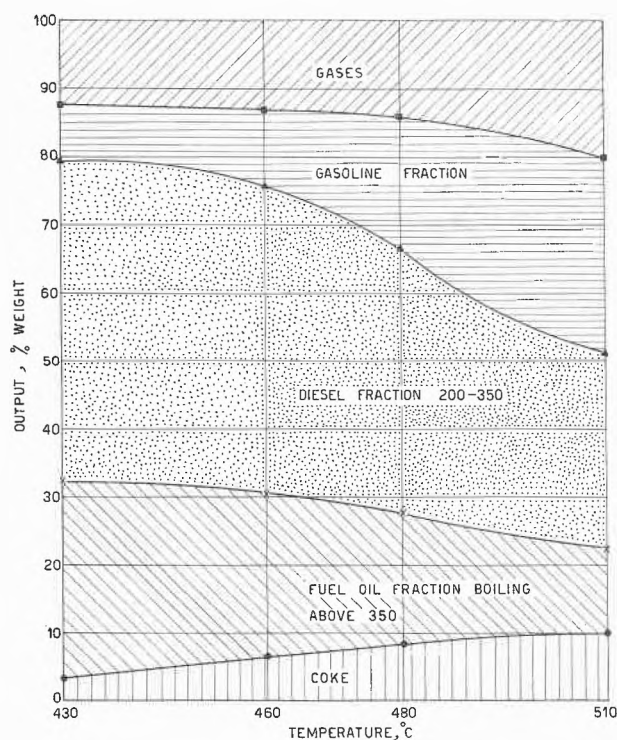


Fig. 3. The effect of temperature on the distribution of the hydro-cracked products - Material balance (Volumetric space velocity: 1.8 kg/liter/hour)

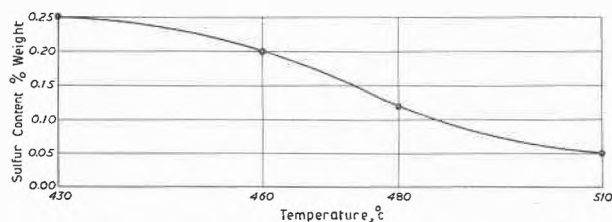


Fig. 4. The effect of temperature on the sulphur content of the gasoline fraction obtained from hydrocracking Land Balayim residual fuel oil

space velocity at a constant value of 1.8 kg/liter/hour, is accompanied by a lower density and a lower sulphur content of the products (Fig. 2), higher gasoline, gases and coke yields and a decreased total liquid distillates production (Fig. 3), because of increased hydrocracking severity. At 510°C, a complete conversion of the feed into fractions boiling below 500°C is attained. The sulphur content of the gasoline fraction is significantly reduced by an increase in temperature (Fig. 4).

b) *Effect of volumetric space velocity*: A higher space velocity means a reduced residence time and, consequently, a reduced hydrocracking severity. Therefore, as long as severity is set below conditions for maximum gasoline yield, raising space velocity from 1.80 to 2.70 kg/liter/hour and thus reducing time of reaction, manifests itself in a lower gasoline yield and a reduced output of gaseous products.

c) *Effect of catalyst*: Experiments 1 to 7 were carried out using an alumina-molybdena-catalyst (type A) which consists of 14% by weight of MoO_3 on an Al_2O_3 carrier. The catalyst used in experiment 8 (type B) contains 12% MoO_3 and 8% CoO precipitated on Al_2O_3 .

A comparison between the sulphur content figures of the various products obtained in experiments 2 and 8 (Table 8), reveals that catalyst B, containing Cobalt, is superior especially as far as desulphurization is concerned.

4. On the production of marketable products by the described hydrocracking process

The graphical plot of the material balance (Fig. 3) indicates that the described process can be operated to produce either gasoline or middle distillates as main products. The fraction 200 to 350°C, obtained under the various operating conditions, conforms to the U.A.R. local requirements for summer diesel fuel with respect to its sulphur content. The residue boiling above 350°C is suitable as fuel oil blending component.

The gasoline fractions obtained from all tests, with the exception of 4 and 8, show a low Octane Number (motor) of 55 and a sulphur content higher than the permissible maximum limit of 0.1%. The production of a marketable gasoline necessitates further processing in a catalytic reforming unit. The low O.N. indicates that the catalysts employed are mainly hydrogenating catalysts and do not favour aromatization or isomerization.

5. Conclusive remarks

The hydrocracking of Land Balayim residual fuel in the liquid phase, using Molybdenum and Cobalt containing catalysts (type B), yields (experiment 8) 12% catalytic reforming feedstock, 43% diesel oil, 25% fuel oil, 7% coke and gases which may be utilized for hydro-

gen production. It is worthwhile mentioning that better yields are usually obtained when processing is carried out on the industrial scale and especially if a fluid or moving catalyst bed is used.⁶ Furthermore, the described process shows significant advantages over the Varga process, i. e. lower reaction pressure, one stage

operation, deeper desulphurization and higher output of middle distillates.

Based on the investigational results reported, an alternative processing scheme including hydrocracking may be applied with advantage to upgrading Land Balayim and similar heavy crude oils.

⁶ M. CHERVENAK, C. JOHNSON and S. SCHUMAN, *Petroleum Refiner* 39 (1960) fasc. 10, p. 151-65.

Acknowledgement: The Authors wish to thank Professor Dr. Y. L. GOREVITCH of the Moscow Petroleum Institute, for his valuable assistance in carrying out this investigation.

Über die Kieselsäure im Bayer-Prozeß*

Von M. GOHL

Forschungsinstitut der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhausen

Professor August Guyer gewidmet

Summary

It could be shown that within the extreme alkaline Bayer conditions with temperatures of at least 110°C, the combined silica in bauxite always reacts to a fairly constant sodium-alumosilicate composition. This silicate has a sodalite structure which, with increased soda content (Na_2CO_3) of the aluminate liquor, expands and finally distorts into the so-called "basic" cancrinite configuration. The formation of this silicate which influences the economical aspect of the Bayer-Process always takes place with the digestion of hydrargillite. As in the case of bauxite, the main silica content is combined as koalinite; the insoluble binding of alumina and alkali on this silica, in consequence of the Bayer-Process, is thus unavoidable and correspondingly the production costs of alumina increases. In accordance with digestion conditions, an alkali loss of 0.6 to 0.7 g Na_2O and about 1 g Al_2O_3 of non-digestible alumina must be reckoned within each gram of combined silica in bauxite. Cutting out these losses, in other words, the formation of the silicate, is only possible under conditions which are no longer economically justified.

Der Bayer-Prozeß und die Kieselsäure im Bauxit

Das durch K. J. BAYER eingeführte Verfahren zur Gewinnung von Tonerde hat sich als das weitaus wirtschaftlichste durchgesetzt. Es ist sogar so, daß der von BAYER patentierte Aufschluß von Bauxit mit Natronlauge nun schon bald acht Jahrzehnte im Prinzip unverändert beibehalten worden ist. Lediglich die Apparaturen haben sich gewandelt, Arbeitsvorgänge wurden verkürzt, rationalisiert und im Hinblick auf das Produkt verfeinert. Dieser technischen Vervollkommenung des Prozesses steht der immer noch unbefriedigende chemische Ablauf der Aufschlußreaktion gegenüber.

Während ein gewisser Energiebedarf unumgänglich ist und im Falle dieses Verfahrens schon weitgehend auf

ein Minimum herabgesetzt wurde, ist es erstaunlich, daß immer noch mit relativ hohen Alkaliverlusten gearbeitet werden muß. Dieser Verlust ist direkt proportional zum Siliciumdioxidgehalt des Bauxites. Die Alkaliverluste werden daher bei Verwendung von Kieselsäurereichen Bauxiten viel mehr ins Gewicht fallen und führen zu einem unwirtschaftlichen Bayer-Verfahren. Es ist nicht nur der mit zunehmendem Kieselsäuregehalt ansteigende Alkaliverbrauch, sondern auch die proportional verlaufende Verminderung der Tonerdeausbeuten und damit der Kapazität der Anlage, welche die Wirtschaftlichkeit entscheidend beeinflussen.

Tabelle 1. Einfluß des SiO_2 -Gehaltes (gebunden) im Bauxit auf den Bayer-Prozeß

% SiO_2 im Bauxit	Theoretisch maximale Ausbeute % Al_2O_3	t Bauxit t Al_2O_3	t RS* t Al_2O_3	Alkaliverluste	
				a) kg Na_2O t Al_2O_3	b) kg Na_2O t Al_2O_3
0	100	1,82	0,826	0	6,5
2	96,4	1,89	0,923	26	6,8
4	92,7	1,96	1,021	54	7,1
6	89,1	2,04	1,132	84	7,3
8	85,5	2,12	1,245	117	7,6
10	81,8	2,22	1,383	153	8,0
12	78,2	2,33	1,525	192	8,4

* RS = Rotschlamm

a) als Folge des SiO_2 -Gehaltes

b) als Folge des TiO_2 -Gehaltes von 3%

Auf Grund der heutigen Erfahrung ergibt sich, je nach SiO_2 -Gehalt im Bauxit, das in Tabelle 1 aufgeführte Bild wesentlicher Daten im Bayer-Prozeß. Für die Ermittlung dieser Werte ist ein Bauxit mit einem

* Eingegangen am 29. März 1967.

guten mittleren Tonerdegehalt von 55% neben 3% TiO_2 und die gesamte Kieselsäure in gebundener Form (Kaolinit) angenommen worden. Die Annahme einer nur in Form von Kaolinit vorliegenden Kieselsäure muß gemacht werden, da bei Trihydratbauxiten – die eventuell noch einen Anteil an ungebundenem SiO_2 (Quarz) enthalten und unter milden Bedingungen aufgeschlossen werden – der Quarzanteil nur als inerter «Ballaststoff» den Prozeß mitmacht.

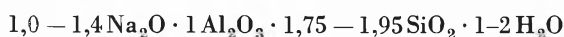
Die Ursache für diese mit zunehmender Kieselsäure schlechter werdenden Prozeßdaten ist die Bildung eines Natrium-Aluminium-Silicates während des Bayer-Prozesses. Diese Silicatbildung wird einerseits angestrebt, da auf ihr die Entkieselung der Aluminatlauge beruht, andererseits wird dadurch die Wirtschaftlichkeit des Bayer-Verfahrens für silicatreiche Bauxite in Frage gestellt. Wenn also gleiche Bauxittypen wirtschaftlich unabhängiger von deren Kieselsäuregehalt verarbeitet werden sollen, so ist dies im Idealfall nur dann denkbar, wenn die Kieselsäure nicht mehr an Alkali und Tonerde stabil gebunden wird. Eine unter Bayer-Bedingungen stabile Bindung der Kieselsäure nur an Tonerde in einem vernünftigen molekularen Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ wäre wegen der relativ hohen Laugenpreise auch schon von entscheidender Bedeutung.

Um so erstaunlicher ist es, daß die Kenntnisse über das beim Bayer-Aufschluß aus dem Kaolinit sich bildende Natrium-Aluminium-Silicat bis vor wenigen Jahren relativ gering und teilweise widersprechend waren. Der Grund hierfür liegt in der komplexen Natur der Silicatbildung im Bayer-Prozeß, der vorläufig immer noch zur Verfügung stehenden Bauxite mit erträglichen Kieselsäuregehalten, dann in der allgemein geringen Kenntnis über Silicatbildungen unter hydrothermalen, extrem alkalischen Bedingungen und in der Problematik der Meßmethode zur Verfolgung eines hydrothermalen Vorganges bei parallel verlaufendem Aufschluß.

Identifikation des im Bayer-Prozeß gebildeten Silicates

Die anfangs der sechziger Jahre durchgeführten Versuche zur Identifikation des unter Bayer-Bedingungen sich bildenden Natrium-Aluminium-Silicates¹ wurden durch ähnliche Arbeiten zur selben Zeit in den USA² und in Japan³ bestätigt und werden es auch noch weiter, vor allem durch Publikationen russischen Ursprungs⁴.

Heute kann die molekulare Zusammensetzung des unter Betriebsbedingungen allgemein entstehenden Silicates wie folgt angegeben werden:



¹ M. GOHL, Dissertation ETH, Nr. 3430 (1963).

² R. G. BREUER, L. R. BARSOTTI und A. C. KELLY, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, Vol. 1, Interscience (1963), S. 133.

³ S. SEIMIYA, *ibid.* 115.

⁴ M. G. MANVELYAN und B. A. TALIAISHVILI, *Izv. Akad. Nauk Arm. SSR, Khim. Nauki* 18 (1965) Heft 5, S. 446. T. I. ADVEEDA und A. A. NOVOLDKAYA, *Zh. Prikl. Khim.* 39 (1966) Heft 2, S. 293.

Die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung sind vor allem als Funktion der Laugenkonzentration, Aufschlußtemperatur und Aufschlußdauer zu sehen.

Umfangreiche Syntheseveruche zeigten, daß bei höheren Laugenkonzentrationen und Aufschlußtemperaturen mit größeren Alkaliverlusten gerechnet werden muß. So muß heute in europäischen Tonerdewerken bzw. bei Verarbeitung von Monohydrat-Bauxit mit Verlusten von 1,34 Mol Na_2O pro 2 Mol SiO_2 oder 0,69 g Na_2O pro g SiO_2 im Bauxit gerechnet werden. Entsprechend muß man für die theoretisch mögliche Ausbeute mit einem Verlust von 1,0 g Al_2O_3 pro g SiO_2 im Bauxit rechnen (siehe Tabelle 1).

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und insbesondere der Infrarotspektroskopie, die den Vorteil hat, daß sie unabhängig von der Kristallinität der Substanz ist und Eisen- und Titanoxide im üblichen IR-Bereich keine störenden Banden aufweisen, konnte der am wahrscheinlichsten gebildete Silicattyp identifiziert werden. Auf Grund von Syntheseversuchen unter Bayer-Bedingungen, ausgehend von Kaolin oder Silicagel und Hydrargillit als Edukte, muß im Bayer-Prozeß mit der Bildung eines Silicates mit Sodalithstruktur gerechnet werden. Die bei den Syntheseversuchen eindeutige Identifikation dieses Silicates konnte beim Einsatz von Bauxit nicht wiederholt werden.

Bei den Syntheseversuchen konnte aber gezeigt werden, daß die Bildung von Sodalith unter Zusatz von Natriumchlorid gefördert werden kann, d. h. NaCl scheint als Mineralisator zu wirken. Wird Bauxit unter Zusatz von NaCl aufgeschlossen, so kann im Aufschlußrückstand mit Hilfe der Infrarotspektroskopie eindeutig Sodalith identifiziert werden. Das typische IR-Spektrum (KBr-Tablette) von Sodalith ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die für Silicatgitterstrukturen typische, aber wenig spezifische, komplexe und breite Absorptionsbande bei

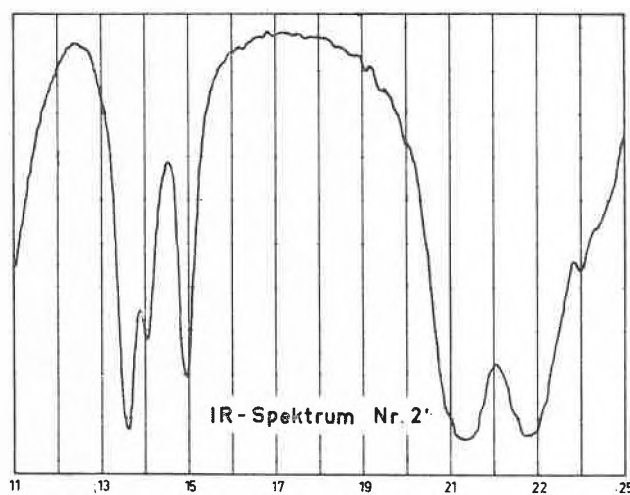


Abb. 1. Typisches IR-Spektrum (11–25 μ) eines unter Bayer-Bedingungen gebildeten Sodalithes

rund $10\ \mu$ tritt auch bei diesem Alumosilicat auf. Bei den Syntheseprodukten erfolgt praktisch Totalabsorption im Bereich von $9,7$ bis $10,4\ \mu$.

Wenn also die beobachtete Mineralisatoreigenschaft von Natriumchlorid beim Bauxit zu einem identifizierbaren Alumosilicat im Rotschlamm führt und dieses Silicat identisch ist mit dem synthetischen Reaktionsprodukt, mit oder ohne NaCl-Zugabe, so muß im Bayer-Prozeß mit der Bildung eines mindestens sodalithähnlichen Silicates gerechnet werden.

Bei der Verarbeitung von Bauxit mit Aluminatlauge relativ hohen Sodagehaltes (85 und weniger Prozent kaustisch) scheint auch das Natriumcarbonat sichtbar mineralisierend zu wirken. Dieses Alumosilicat wird wegen seiner röntgenographischen Ähnlichkeit mit Cancrinit als *basic-Cancrinit* bezeichnet und als gelockerte, im Extremfall schließlich deformierte Sodalithstruktur angesehen.

Bezeichnend für diese deformierende Wirkung großer Anionen sind die Synthesversuche in Gegenwart von Natriumsulfat. Beim Zusatz von Natriumsulfat zur Aluminatlauge resultiert ein röntgenographisch und im Infrarot absolut identisches Alumosilicat wie bei Synthesen in Gegenwart von Soda.

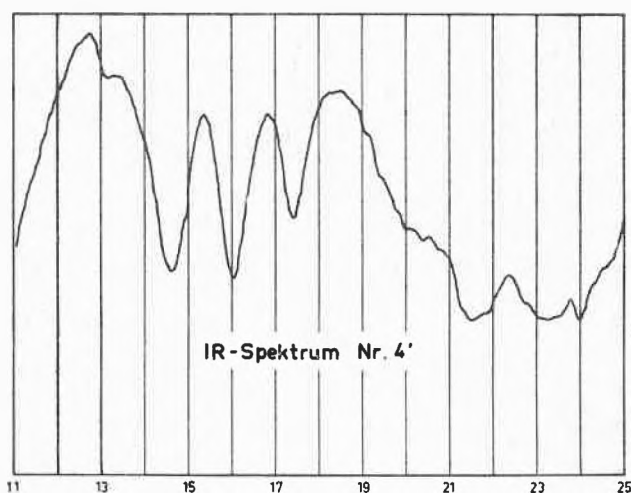


Abb. 2. Typisches IR-Spektrum (11 – $25\ \mu$) eines unter Bayer-Bedingungen gebildeten sogenannten *basic-Cancrinit*s

Ein solches Alumosilicat weist das in Abb. 2 wiedergegebene IR-Spektrum auf. Die komplexe, breite Bande bei $10\ \mu$ ist von derjenigen beim Sodalith nicht zu unterscheiden.

Für das Bayer-Verfahren liegt die Bedeutung der Identifikation des unter Bayer-Bedingungen sich bildenden Alumosilicates vor allem darin, daß die umfangreichen Synthesversuche folgende Aussagen erlauben:

Innerhalb der extrem alkalischen Bayer-Bedingungen mit Temperaturen von mindestens 110°C bildet sich immer ein

Natrium-Aluminium-Silicat mit ziemlich konstanter chemischer Zusammensetzung. Dieses Silicat besitzt Sodalithstruktur, die mit zunehmendem Sodagehalt der Aluminatlauge gelockert und schließlich zu einer als *basic-Cancrinit* bezeichneten Konfiguration deformiert wird.

Bildung des Alumosilicates im Bayer-Prozeß

Die Verfolgung der Silicatbildung kann sich praktisch auf die Aufschlußphase des Bayer-Prozesses beschränken. Im Verhältnis zum totalen Kieselsäuregehalt des Bauxites bzw. Rotschlammes wird bei der Entkieselung nur noch wenig Kieselsäure ausgeschieden. Um die Silicatbildung während des Aufschlusses zu verfolgen, sollten die absoluten Alkali- und Tonerdegehalte in der Lauge bestimmt werden können. Dies ist aber nur möglich bei Kenntnis des entsprechenden Laugenvolumens, das aber als Folge des In-Lösung-Gehens von Tonerde während des Aufschlusses nicht konstant ist, sondern zunimmt. Bei einer Konzentrationsabnahme des Alkalis in der Aufschlußlauge weiß man also nicht, in welchem Maße dies von der Volumenzunahme oder der Silikatbildung abhängig ist.

Die direkte Bestimmung des Laugenvolumens ist wegen des variierenden Gemisches von Feststoff und Flüssigkeit nicht möglich. Versuche mit Markiersubstanzen (Ampholyte, Anionen) haben gezeigt, daß solche Ionen teilweise in das Sodalithgitter eingelagert werden und nicht zur Volumenermittlung eingesetzt werden können. Der Aufschlußvorgang ist daher mit sogenanntem synthetischem Bauxit (Mischung von Kaolin mit Hydrargillit oder Böhmit) zur möglichsten Eliminierung der Beeinflussung der Laugenkonzentration durch die übrigen Bauxitkomponenten durchgeführt worden.

In Abb. 3 ist eine typische Resultatsreihe graphisch dargestellt. Daraus geht eindeutig hervor, daß die Bildung des Alumosilicates im Bereich von 80 bis 110° erfolgte und damit im Aufschlußbereich des Hydrargillits stattfindet. Die Silicatbildung kann nicht über eine stabile Lösungsphase erfolgen, da die Aluminatkonzentration im Bildungsbereich konstant geblieben ist.

Versuche mit reiner Natronlauge und Kaolin zeigten ferner, daß die Silicatbildung vom Aluminatgehalt der Lauge unabhängig ist. Es kann daher ganz allgemein ausgesagt werden, daß für Laugenkonzentrationen von 200 bis $300\ \text{Na}_2\text{O/l}$ die Umwandlung von Kaolin in das sodalithähnliche Silicat schon in der Aufheizphase des Aufschlusses erfolgt. Bei $200\ \text{g Na}_2\text{O/l}$ lag der Umwandlungsbereich zwischen etwa 90 bis 110°C und bei $300\ \text{g Na}_2\text{O/l}$ bei etwa 80 bis 100°C .

Versuche mit verschiedenen Kaolin- und Laugenkonzentrationen in einem Bombenrohr aus Glas erlaubten die Umwandlungsreaktion direkt zu beobachten. Dabei zeigte sich, daß bei Konzentrationen, wie sie auch im Bayer-Aufschluß vorkommen, nie klare Lösungen entstanden, obschon im Feststoff kein Kaolin mehr nachgewiesen werden konnte. Je nach Laugenkonzentration

wurden bei 130°C bis zu 4,5 g Kaolin/l Lauge gelöst. Beim Abkühlen und dann nochmals beim Verdünnen (Praxis: Entkieselung) ist aber wieder das bekannte sodalithähnliche Silicat ausgeschieden worden.

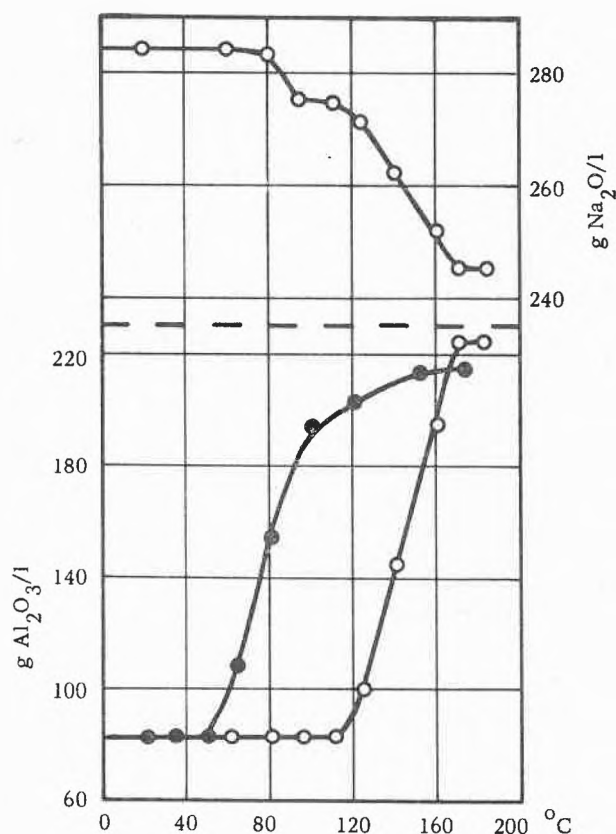


Abb. 3. Tonerde- und Alkalikonzentration der Aufschlußlauge als Funktion der Temperatur. ● Synthetischer Hydrargillit-Bauxit, ○ synthetischer Böhmit-Bauxit

Es wurden Versuche ausgeführt durch Einschluß von Hydrargillit und Silicagel in separate Beutel aus Teflongewebe (a). Ebenso in Teflonbeutel eingeschlossen wurde ein kaolinentstprechendes Gemisch von Hydrargillit und Silicagel (b) oder dann direkt Kaolin (c). Diese so vorbereiteten Eduktvarianten wurden verschiedenen Bayer-Aufschlußbedingungen ausgesetzt. Bei der Variante (a) hatte sich das sodalithähnliche Silicat in der Lauge ausgeschieden, während bei (b) und (c) das Alumosilicat direkt im Beutel gebildet worden ist.

Bei Variante (a), im besonderen Falle des Versuches mit reiner Natronlauge, mußten primär Silicagel und Hydrargillit als Natriumsilicat und -aluminat in Lösung gehen, bevor die Bildung des Alumosilicates möglich war. Varianten (b) und (c) zeigen, wie unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen praktisch unmittelbar aus verschiedenen Edukten ein identisches Natrium-Aluminium-Silicat gebildet wird.

Als primär ausschlaggebend für die Bildung des Alumosilicates unter Bayer-Bedingungen erscheint die An-

wesenheit von Natrium-Silicationen. Wenn also der Kieselsäureträger im Bauxit in Bayer-Laugen bzw. unter Bayer-Bedingungen löslich ist, so bildet sich unweigerlich das unter diesen Bedingungen schwerlösliche Natrium-Aluminium-Silicat. Die Art des ursprünglichen Kieselsäureträgers erscheint dabei irrelevant.

Dadurch, daß das Bayer-Verfahren ein Kreisprozeß ist, kommt der Löslichkeit der Kieselsäure bzw. des Natrium-Aluminium-Silicates in Bayer-Laugen hinsichtlich Alkali- und Tonerdeverluste praktisch keine Bedeutung zu. Um so entscheidender ist aber diese Löslichkeit für den Entkieselungsgrad der Aluminatlauge bzw. die Reinheit der produzierten Tonerde.

Die Löslichkeit des Alumosilicates in Aluminatlaugen ist proportional der Laugenkonzentration $-(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)$, während man annehmen muß, daß die Temperatur vor allem für die Bildungsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Bei der Interpretation von Literaturangaben über die abnehmende Löslichkeit des Silicates in Aluminatlauge bei steigender Temperatur⁵ muß berücksichtigt werden, daß Löslichkeitsuntersuchungen mit Natrium-Aluminium-Silicat in deren Mutterlauge problematisch sind. Schon die je nach Aufschlußbedingungen etwas variierende chemische Zusammensetzung und schwankenden Netzebenenabstände des gebildeten Silicates deuten Unterschiede an, die sich auch in einer unterschiedlichen Stabilität des Silicates zeigen können.

Unabhängig von der Ursache begünstigt dieses Löslichkeitsverhalten die Entkieselung der Aluminatlauge schon während des Aufschlusses und dann nach dem Verdünnen. Das spezifische Temperaturverhalten ermöglicht vor allem eine Zersetzung ohne nennenswerte Silicatausscheidung, obschon als Folge des abnehmenden Tonerdegehaltes in der Lauge eine entsprechende Übersättigung an Natriumsilicat stattfindet. Diese Übersättigung bzw. der Einfluß der Temperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit des Silicates kann im Betrieb sehr schön beobachtet werden. Beim Wiederaufwärmen der zersetzten Aluminatlaugen im Gegenstrom in Wärmeaustauschern findet eine Verkrustung der Rohre vorwiegend in den letzten, wärmeren Austauschern statt.

Übertragen auf den Bayer-Prozeß, können heute hinsichtlich der Bildung des sodalithähnlichen Silicates folgende Aussagen gemacht werden:

Die Bildung des die Wirtschaftlichkeit des Bayer-Prozesses beeinflussenden Natrium-Aluminium-Silicates fällt immer mindestens mit dem Aufschluß von Hydrargillit zusammen. Ist, wie im Falle von Bauxit, die zur Hauptsache gebundene Kieselsäure Kaolinit, so ist die unlösliche Bindung von Tonerde und Alkali an diese Kieselsäure, als Folge des Bayer-Prozesses, unvermeidlich. Eine Beeinflussung der Bildung dieses Natrium-Aluminium-Silicates durch die Prozeßführung (ohne Zusatzstoffe) ist daher nicht denkbar.

⁵ I. P. KRAUS, V. A. DEREVYANKIN und S. KUZNETSOV, *Tsvet. Metall* 38 (1965) 55.

Beeinflussung der Silicatbildung im Bayer-Prozeß

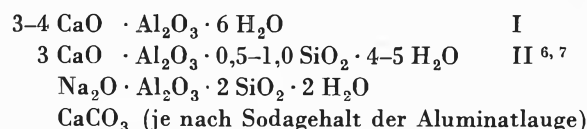
Von der Förderung der Bildung des Natrium-Aluminium-Silicates zur Erzielung einer möglichst maximalen Entkieselung der Aluminatlauge vor deren Zersetzung sei hier abgesehen. Geht es doch dabei um Kieselsäuremengen, die in Relation zur schon ausgeschiedenen, je nach Kaolinitgehalt des Bauxites, gering bis sehr gering sind. Eine, wenn auch nicht ideale, so doch relativ gute Entkieselung wird heute allgemein schon auf Grund der Löslichkeit der Kieselsäure bzw. des Natrium-Aluminium-Silicates erreicht. Die Entkieselung erfolgt bei möglichst hoher Temperatur und wird noch durch Kontakt (Rühren) der Lauge mit dem Rotschlamm bzw. schon gebildeten Silicatpartikeln, die als Kristallisationskeime wirken, gefördert.

Eine Beeinflussung der Silicatbildung im Bayer-Prozeß wäre schon dann von Bedeutung, wenn es gelingen würde, die Kieselsäure des Bauxites neben der Tonerde nicht auch noch stabil an Alkali zu binden. Wie schon erwähnt, ist dies ohne Zusatzstoff zum Bayer-Prozeß, abgesehen von einer separaten Vorbehandlung des Bauxites vor dem Bayer-Aufschluß, grundsätzlich nicht möglich. Als Zusatzstoffe kommen nur solche in Frage, die wirtschaftlich und hinsichtlich der Verunreinigung der Tonerde verantwortet werden können. Von dieser Warte aus gesehen, ist die Auswahl an Zusatzstoffen sehr beschränkt. Die Kieselsäure muß ausgeschieden werden, und dies ist unter Bayer-Bedingungen nur als komplexes Silicat möglich. Den Einsparungen an Alkali werden also immer Aufwendungen für den Zuschlagstoff gegenüberstehen.

Trotzdem fehlt es natürlich nicht an Versuchen, durch verschiedene Zusatzstoffe und Reaktionsbedingungen das Bayer-Verfahren auch für kieselsäurereiche Bauxite, im Extremfall ganz allgemein Alumosilicate, wirtschaftlich zu gestalten. Kalk steht dabei seit Jahrzehnten im Vordergrund. Kalk erwies sich auch als interessantester Reaktionspartner im Bayer-Prozeß, abgesehen von seiner Bedeutung im Kalksinterverfahren zur Gewinnung von Tonerde.

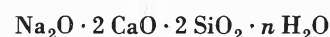
So hat es auch im Forschungsinstitut nicht an umfangreichen Versuchen gefehlt, wobei besonders die Möglichkeit einer hydrothermalen Feststoffreaktion zwischen Kalk und der Kieselsäure im Bauxit, als Vorstufe zum Bayer-Aufschluß, untersucht worden ist. Es zeigte sich aber auch hier, daß die extrem alkalischen Bayer-Bedingungen dominant erscheinen für die Reaktion von Kalk mit Kieselsäure. Man muß sich dabei ein komplexes

chemisches Gleichgewicht vorstellen, an dem folgende entscheidende Reaktionsprodukte teilnehmen:



Abgesehen von der Kaustifikationsreaktion, liegt aber dieses Gleichgewicht auf der Seite der Bildung von I, so daß Alkalieinsparungen, als Folge der Bildung von II, praktisch nur mit einer entsprechenden, zusätzlichen Ausbeuteverminderung möglich sind.

Unter Laugenkonzentrationen von 300 bis 500 g Na₂O/l und Laugenfaktoren – g Al₂O₃/l / g Na₂O/l × 1,65 – nicht unter 12, womit man sich noch im Gebiet stabiler, nicht zersetzbarer Aluminatlauge befindet, bildet Kalk mit Kaolinit oder ganz allgemein Alumosilicaten bei 270 bis 300 °C



wobei Tonerde als Natriumaluminat in Lösung geht.

Diese grundsätzlich interessante Veränderung des Gleichgewichtes ist, obschon in der Sowjetunion in neuester Zeit eingehend für die Gewinnung von Tonerde aus Alumosilicaten untersucht^{8,9}, als Weiterentwicklung des Bayer-Prozesses hinsichtlich Alkaliverluste und/oder Ausbeutesteigerungen ohne wirtschaftliche Bedeutung, verglichen mit dem klassischen Bayer-Verfahren.

Eine separate Aufarbeitung des Rotschlammes, insbesondere des Alkalis, ist auch nicht wirtschaftlich durchführbar, so daß heute hinsichtlich der den Bayer-Prozeß belastenden Alkaliverluste und Ausbeuteverminderungen folgende Aussagen gemacht werden können:

Die Belastung der Herstellungskosten von Tonerde durch den Gehalt an gebundener Kieselsäure im Bauxit ist anscheinend nicht zu vermeiden. Die für den Bayer-Prozeß notwendigen Laugenkonzentrationen und Temperaturen sind bestimmend für die Bildung eines schwerlöslichen, sodalithähnlichen Silicates, womit für jedes Prozent gebundener Kieselsäure im Bauxit eine entsprechende Menge Natronlauge und Tonerde mit dem Rotschlamm verlorengeht. Die Vermeidung dieser Silicatbildung ist erst unter Bedingungen möglich, die wirtschaftlich nicht mehr verantwortet werden könnten.

⁶ M.G. LEITEZEN und M.S. BELETSKII, *Tsvet. Metally* 36 (1963) Heft 9, S. 49.

⁷ O.I. ARKEL'YAN et al., *Tsvet. Metally* 35 (1962) Heft 8, S. 54.

⁸ V.D. PONOMAREV und V.S. SAZHIN, *Tsvet. Metally* 30 (1957) Heft 12, S. 45.

⁹ L.P. NI, V.D. PONOMAREV et al., *Tret' go Vses. Sovesh. po Khim i Tekhnol. Glinozema* 145 (1964).

Chemical Engineering in der photochemischen Industrie*

Von HANS ULRICH GASSMANN

CIBA Photochemie AG, Marly

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Chemical Engineering may be considered as a new concept for the development procedure of industrial chemical processes. Its main idea can best be characterized by the notion of system analysis. This means that for a given industrial process it is tried to establish an analytical model in the form of a set of mathematical equations. By using computer techniques, any given target such as higher yield, better purity or minimum production costs can be achieved.

Born essentially in the United States after world war II this idea has won much ground in England but not yet so much in continental Europe. In Photographic industry, which is one of the youngest branches of the Swiss chemical industry, there exists a strong need for modernizing the existing production methods. The ones used today are merely simulations of laboratory methods in a larger scale.

The author tries to show, for two examples, i.e. production of the photographic emulsion and processing of exposed color material, what can be expected by application of the principles of process analysis.

Die chemische Industrie darf in der Schweiz mit gutem Recht zu den traditionellen Industrien gerechnet werden. Wenn wir auch nicht über die Rohstoffquellen verfügen, die uns die rentable Herstellung von Massengütern erlauben, hat es unsere Industrie doch frühzeitig verstanden, aus dieser Not eine Tugend zu machen, indem sie sich dem Gebiet der Feinchemikalien – Pharmazeutika, hochwertige Farbstoffe, Textilapplikationsprodukte und Kunststoffe – zuwandte. Sie hat damit eindrücklich bewiesen, daß eine forschungsintensive, chemische Industrie in unserem rohstoffarmen Land eine tragfähige Basis besitzt.

Heute gilt es, diese Tragfähigkeit zu erhalten und nicht nur auf der Forschungs-, sondern auch auf der Produktionsseite dem Fortschritt zu folgen. Seit Beendigung des Zweiten Weltkrieges begann sich in den USA unter dem Begriff des «Chemical Engineering» ein neues Konzept abzuzeichnen, das in der Großindustrie, vor allem der Petrochemie, Fuß gefaßt und den industriellen Fortschritt in entscheidender Weise gefördert hat. In Europa ist es vor allem England, das diese Entwicklung übernommen und sich darin eine führende Stellung geschaffen hat. In den übrigen Industrieländern, die Schweiz mit eingerechnet, steht man den neuen Ideen noch mit größerer Skepsis gegenüber¹.

Die Entwicklung eines neuen chemischen Produkts oder Verfahrens nimmt ihren Anfang traditionsgemäß im Laboratorium. Daran wird sich in naher Zukunft

wenig ändern. Wir sind noch weit von dem Zeitpunkt entfernt, zu welchem es gelingen wird, chemische Vorgänge soweit voraus zu berechnen, daß auf den Laboratoriumversuch verzichtet werden könnte. Die entscheidende Änderung beginnt sich vielmehr auf jener Zwischenstufe abzuzeichnen, die zwischen Labor und Produktion steht. Die Technologie hat zwar auch hier große Fortschritte erzielt, und es ist in der Großindustrie zur Regel geworden, für die Entwicklung neuer Verfahren und den Scale-up Pilotanlagen einzusetzen. Instrumentierung, Regeltechnik und Automatisierung nehmen in dieser Art von Anlagen selbstverständlich ihren gebührenden Platz ein und erleichtern damit ganz wesentlich die Entwicklung von neuen industriellen Verfahren.

Die damit verbundene Modernisierung und Rationalisierung darf uns aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß all dies immer noch eine sehr traditionelle Technologie ist, die vor allem aus der Kenntnis und Anwendung der «unit operations» hergeleitet ist. Die Anlagen bestehen in der Regel aus einer Zusammenstellung konventioneller Mehrzweckapparaturen, z.B. Rührkessel, Destillationskolonnen, Extraktoren usw.

Hier setzt nun das Anliegen des «Chemical Engineering» ein. Sein Hauptgedanke kann – soweit es möglich ist, das Wesen eines derart komplexen Wissenszweiges in kurzen Worten zu umschreiben – am besten durch das Wort «Prozeßanalyse» charakterisiert werden. Mit der Prozeßanalyse wird eine möglichst vollständige Beschreibung aller chemischen und physikalischen Vorgänge in einem mathematischen Modell angestrebt. Ein solches Modell ermöglicht es, Prozeßführung und Apparatur einem Optimalziel anzupassen. Dieses Ziel kann verschiedener Natur sein: z.B. maximale Ausbeute, höchstmögliche Reinheit des Produktes oder minimaler Energieaufwand oder auch die Erzielung von Produkteigenschaften, die auf konventionellem Weg nicht erreichbar sind. Die Prozeßanalyse schließt die Erfassung aller wesentlichen Größen, wie Stoff- und Energiebilanzen und die Kinetik der Vorgänge, mit ein. Dies ist allerdings in den wenigsten Fällen vollständig möglich; man behilft sich in diesen Fällen mit einer empirischen, aber doch mathematisch faßbaren Beschreibung (z. B. nach der Methode von BOX-WILSON). Zur Vollständigkeit gehört auch die Erfassung der inhärenten Meß- und Versuchsfehler mit Hilfe der mathematischen Statistik. Sie ermöglicht es, über die Genauigkeit und den Gültigkeitsbereich des mathematischen Modells Aussagen zu machen.

* Eingegangen am 30. März 1967.

¹ E. S. SELLERS, *Jahrestreffen der Verfahrensingenieure, Nürnberg, Oktober 1965.*

Mit dem Vorliegen eines solchen analytischen Modells ist das bestenfalls erreichbare Ziel und der Weg dazu in vielen Fällen schon klar gezeichnet. Die Resultate der Prozeßanalyse können zu neuen Konzeptionen von Reaktoren führen, die dem Entwicklungsziel speziell angepaßt sind. Sie erlauben auch oft, zu entscheiden, ob ein traditionelles Batch-Verfahren durch ein kontinuierliches zu ersetzen ist. Es ist eine verbreitete Meinung, daß kontinuierliche Prozesse nur in großem Maßstab angewandt werden sollen. Diese Auffassung ist insofern unrichtig, als eben in gewissen Fällen nur die kontinuierliche Prozeßführung überhaupt zu einem optimalen Resultat führt^{2,3}.

Es soll im folgenden versucht werden, anhand von zwei Beispielen die Rolle des «Chemical Engineering» in der photochemischen Industrie zu illustrieren.

Die Photochemie ist einer der jüngsten Zweige unserer chemischen Industrie. Sie kann sich zwar in der Schweiz auf eine bescheidene Tradition berufen; eine großzügige Entwicklung ist aber erst mit dem Bau des CIBA-Forschungszentrums in Marly bei Fribourg ins Leben gerufen worden. Photochemie ist ein hochspezialisierter und forschungsintensiver Industriezweig und entspricht in dieser Beziehung dem bewährten schweizerischen Konzept. Immerhin erfordert dieses Vordringen in eine Domäne längst etablierter Spezialfirmen einen sehr großen Einsatz und einen Aufwand, der aus dem in der schweizerischen Chemie gewohnten Rahmen etwas herausfällt. Dies hat verschiedene Gründe:

1. Der Name «Photochemie» wird der Wirklichkeit insofern nicht ganz gerecht, als neben der Chemie auch die Physik, Physikalische Chemie und das Ingenieurwesen einen unverhältnismäßig großen Anteil sowohl in der Forschung als auch in der Verfahrensentwicklung beanspruchen.
2. Der industrielle Know-How, soweit er nicht in Patentschriften veröffentlicht ist oder zum allgemein zugänglichen Stock der Grundlagenforschung gehört, ist schwer zugänglich. Die Apparaturen und Einrichtungen zur Herstellung der Produkte sind meist in mühsamer Entwicklung erarbeitete Prototypen, die nicht auf dem allgemeinen Markt erhältlich sind.
3. Das Endprodukt der photochemischen Industrie ist nicht ein einzelnes, leicht abgrenzbares Produkt, sondern umfaßt in vielen Fällen ein ganzes System, das auch die Verarbeitung des vom Kunden exponierten Materials mit einschließt. Ein solches System bedingt die Berücksichtigung einer Unzahl verschiedenster Parameter, die in mannigfacher Weise verknüpft sind und deren Spektrum sich vom chemischen, physikalischen und technischen bis zum psychologischen und ökonomischen Bereich erstreckt.

Aus der Kette der Fabrikationsstufen, die zum fertigen Photoprodukt, z. B. einer Farbkopie, führen, möchte ich zwei herausgreifen, bei denen dem «Chemical Engineering» eine prospektive Rolle zufällt. Das erste betrifft die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion, das zweite die Verarbeitung (Entwicklung) des exponierten Bildes. Die Wahl der Beispiele ist nicht zufällig; beide betreffen Vorgänge, die im Gegensatz zu anderen Fabrikationsstufen im wesentlichen chemischer Natur sind.

1. Die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion

Die Photoemulsion ist, korrekt bezeichnet, nichts anderes als eine Suspension von Silberhalogenidkristallen in einer wässrigen Gelatinelösung. Die photographischen Eigenschaften der Emulsion – im wesentlichen Empfindlichkeit und Gradation – hängen zusammen mit der Größenverteilung der Kristalle und dem Kristallhabitus. Eine weitere wichtige Rolle spielt der innere Bau der Kristalle, Gitterstörungen, eingebaute und adsorbierte Fremdionen und andere, zum Teil noch nicht restlos erforschte Effekte, die zusammen eine große Variationsbreite des Produktes ergeben.

Der Chemismus des Prozesses ist, oberflächlich betrachtet, recht einfach: Das schwerlösliche Silberhalogenid wird in einer schnell verlaufenden Ionenreaktion durch doppelte Umsetzung zweier wässriger Lösungen gewonnen. In einer zweiten Verfahrensstufe erstrebt man ein definiertes Kristallwachstum, um zu der gewünschten Teilchengrößenverteilung zu gelangen (physikalische Reifung). Nach Befreiung vom größten Teil der gelösten Fremdionen wird die Emulsion schließlich unter Zusatz von Spuren sensibilisierender Stoffe einer zweiten Reifung (Nachreifung, chemische Reifung) unterworfen und ist dann bereit zur weiteren Verarbeitung.

Bei näherer Betrachtung birgt aber bereits die erste Prozeßstufe, die Fällung, beträchtliche Feinheiten und Komplikationen.

Für das resultierende Teilchengrößenspektrum ist das Geschwindigkeitsverhältnis von Nukleation und Kristallwachstum maßgebend, das seinerseits wieder von Temperatur und Ionenkonzentration abhängig ist. Die bei der Fällung des Silberhalogenids anwesende Gelatine spielt eine dreifache Rolle: als Schutzkolloid für die Suspension, als chemisches, die Lichtempfindlichkeit beeinflussendes Agens und schließlich als Trägersubstanz im begossenen Material.

Das Kristallwachstum in der zweiten Stufe wird wesentlich von der Primärverteilung, der Ionenkonzentration und der Temperatur beeinflusst. Die Stufe des Auswaschens ist im wesentlichen eine technologische Aufgabe, die auf verschiedene Art gelöst werden kann: Dialyse des gekühlten und zerkleinerten Gels oder z. B. Bildung eines Koagulats von Silberhalogenid und Gelatine mit anschließender Redispersion.

In der letzten Stufe, der Nachreifung, ist das Resultat infolge der schlechten Definierbarkeit der chemischen

² W. F. GRÜTTER und G. NUSSBERGER, *Proceedings of the 3rd European Symposium on Chemical Reaction Engineering Amsterdam, September 1964*.

³ DAS 1215678, CIBA Aktiengesellschaft, 13. März 1962.

Vorgänge am schwersten kontrollier- und reproduzierbar. Maßgebende Prozeßvariable sind die Konzentration an sensibilisierenden Stoffen, die Konzentration an freien Halogenidionen und die Zeit-Temperatur-Funktion.

Von den vier Stufen sind die ersten drei einer Prozeßanalyse am leichtesten zugänglich. Sie umfassen im wesentlichen gut meßbare Prozeßgrößen, und das Resultat läßt sich verhältnismäßig einfach definieren. Es ist zu erwarten, daß die Analyse zu einem ziemlich vollständigen Modell führt, das sich nach verschiedenen Richtungen auswerten läßt, z.B. die Herstellung von Emulsionen mit vorausbestimmbaren Teilchengrößenspektren ermöglicht.

Die für diese Verfahrensstufen benützten Produktionsmittel sind im wesentlichen aus der einfachen Vergrößerung von Laboratoriumsverfahren hervorgegangen und sind mit den dafür typischen Nachteilen behaftet: Schwierigkeiten bei der exakten Reproduktion des Laboratoriumsresultats infolge der veränderten geometrischen und zeitlichen Verhältnisse. Es läßt sich aus den heutigen Kenntnissen bereits mit einiger Sicherheit voraussagen, daß eine kontinuierliche Durchführung mindestens der ersten und zweiten Stufe zu Resultaten führt, die nach konventionellen Methoden nicht erreichbar sind.

2. Die Verarbeitung zum fertigen Bild

Das vom Verbraucher exponierte Material enthält das latente Silberbild, das entwickelt und – im Fall der Farbphotographie – zum Farbbild umgewandelt werden muß. Dieser Verarbeitungsprozeß besteht aus einer Reihe von komplexen chemischen Umsetzungen, die sich teils neben-, teils nacheinander innerhalb der Bildschichten und in Wechselwirkung mit den umgebenden Chemikalienbädern abspielen. Die chemischen Prozesse sind sehr verschiedener Natur: Reduktion, Oxydation, Komplexbildung, Farbreaktionen usw. Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktionen sind eng verknüpft mit Diffusionsvorgängen innerhalb und zwischen den verschiedenen Schichten. Die bildwirksamen Teile müssen dabei exakt

an Ort und Stelle bleiben, während die übrigen beteiligten Chemikalien innerhalb der Schichten beweglich sein sollen.

Die Durchführung einer vollständigen Prozeßanalyse erfordert hier einen großen Aufwand. Das Studium der innerhalb enger räumlicher Grenzen sich abspielenden Reaktionen bedingt die Anwendung von subtilen Techniken, die oft einen hohen Unsicherheitsgrad aufweisen. Es ist deshalb verständlich, daß die Abklärung der Gesamtheit aller chemischen Vorgänge einen beträchtlichen Anteil der Forschungskapazität absorbiert. Neben dem technischen Resultat (Farbtreue, Homogenität über die gesamte Bildfläche, Haltbarkeit des Bildes) spielen auch ökonomische Überlegungen (Prozeßdauer, Chemikalienverbrauch) eine verhältnismäßig wichtige Rolle.

Das Ziel dieser kombinierten Bemühungen besteht in der Schaffung eines wohldefinierten Verarbeitungsprozesses, der es erlaubt, einzelne Parameter, z.B. das Farbgleichgewicht oder die Gradation, nach Wunsch zu steuern. Ein weiteres Ziel ist die Schaffung grundsätzlich neuer Verarbeitungsverfahren, z.B. Ersatz des generell üblichen Regenerationsverfahrens (relativ großes Flüssigkeitsvolumen, das über längere Zeit verwendet und durch Chemikaliengabe periodisch aufgestärkt wird) durch ein sogenanntes «total loss»-Verfahren (Verwendung verhältnismäßig geringer Flüssigkeitsvolumina mit praktisch vollständigem Verbrauch der Chemikalien) oder z.B. durch ein Pastenentwicklungsverfahren.

Die in diesen beiden Beispielen skizzierten Entwicklungsarbeiten stehen gegenwärtig noch in den Anfängen. Die photochemische Industrie ist teilweise noch stark traditionsverhaftet, zum anderen Teil steht sie in einer Periode stürmischer Entwicklung. Für die schweizerische Photochemie im besonderen gilt es, den Vorsprung einer mächtigen Konkurrenz wettzumachen. Dem Verfasser ging es in erster Linie darum, in diesen wenigen Zeilen anzudeuten, in welcher Weise die generelle Idee der Prozeßanalyse dem technischen Fortschritt nutzbar gemacht werden kann.

Kinetik- und Katalysatorstudien bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung*

Von PETER POLLAK**

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After fifty years of evolution of the phthalic anhydride process modern plants basically differ only in the type of reactor (fluid or fixed bed). The yields are still not more than about

2/3 of the theoretical value. By optimizing a three component vanadiumoxide catalyst the yield from *o*-xylene could be improved to nearly 70% of the theory.

In kinetic experiments, *o*-toluic acid, phthalide, phthalic anhydride, benzoic acid and maleic anhydride were fed to a pilot plant reactor. The yields of phthalic anhydride increase in the sequence *o*-xylene, *o*-toluic acid, phthalide. Benzoic and maleic acid are formed as decomposition products of phthalic anhydride. This confirms the hypothesis that the *o*-xylene oxidation is basically a consecutive reaction.

* Eingegangen am 31. März 1967.

** Gegenwärtige Adresse des Autors: Via S. Franscini 4, 6600 Muralto (Schweiz).

Wandtemperatur der Katalyserohre auf wenige Grad genau thermostatiert werden. Beim Niedertemperatur-Festbett oder «Deutschen» Verfahren ist der – von unten nach oben durchströmte – Reaktor prinzipiell gleich aufgebaut, die Abführung der Reaktionswärme geschieht jedoch durch eine mittels Spezialpumpe umgewälzte Salzsäuremelze. Während moderne Festbetтанlagen für *o*-Xylol und Naphthalin kompatibel sind, benötigt der dritte Reaktortyp, *i. e.* der Wirbelschichtreaktor, schwefelarmes «Petro»-Naphthalin. Bei den Wirbelschichtreaktoren kann die Reaktionswärme leichter abgeführt werden, so daß große Einheitsleistungen⁵ möglich sind, hingegen war es schwierig, Filter zu finden, die verhindern, daß der Katalysator aus dem Reaktor getragen wird.

Tabelle 1. Phthalsäureanhydrid-Kapazitäten 1966⁶

Gebiet	PSA-Kapazität in Tonnen, nach Rohstoffen		
	<i>o</i> -Xylol	Naphthalin	«Petro»-Naphthalin
Westeuropa	261 000	231 000	492 000
Osteuropa	34 000	62 300	96 300
UDSSR			40 000 (?)
USA und Kanada	104 800	127 000	338 400
Südamerika	3 000	19 200	22 200
Asien und Afrika	72 700	79 500	152 200
Australien			10 500
Welt			1 151 600

Die Katalysatoren sind allgemein vom «Film auf Träger»-Typ, mit Vanadiumpentoxid als katalytisch wirksamster Komponente. Je nach Reaktionstemperatur – 360 bis 380° beim Niedertemperatur- und Wirbelschicht-, 450 bis 475°C beim Hochtemperaturverfahren – werden außerdem Desaktivatoren zugesetzt. Da die PSA-Anlagen stets auf Überoxydation gefahren werden, soll damit die Totalverbrennung zurückgedrängt werden.

Bedeutet der Umstand, daß heute auch bei neuen Phthalsäureanhydrid-Anlagen verschiedene Reaktortypen gewählt werden, nicht, daß ein überragendes Verfahren noch nicht besteht (vgl. Tabelle 2)? Vielleicht ist

das Verfahren der Zukunft die Oxydation in flüssiger Phase⁷. Die Reaktionstemperatur von nur 150°C ermöglicht eine spezifischere Oxydation, so daß die Ausbeuten von 95 bis 100 Gew.-% bei den gegenwärtigen Verfahren auf etwa 120 bis 130 Gew.-% gesteigert werden können. Der praktischen Realisation der Flüssigphase-Oxydation stehen heute noch Schwierigkeiten bei der Abtrennung von PSA und der restlosen Rückgewinnung des Lösungsmittels aus der Reaktorabluft entgegen.

1.2. Verwendung

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wird der Hauptteil der heutigen PSA-Erzeugung zu Weichmachern für Kunststoffe weiterverarbeitet. Der wichtigste Einzelverbrau-

Tabelle 3. Verwendung von Phthalsäureanhydrid

Verwendungszweck	Prozentualer Anteil	
	Europa	USA
Weichmacher, z. B. Dioctylphthalat-Weichmacher für PVC	40	40
Alkydharze, z. B. Lacke für Automobile	35	25
Polyester, z. B. ungesättigte Polyester	15	30
Verschiedene, z. B. Chemikalien (Anthrachinon, Terephthalsäure)	10	5

cher ist Polyvinylchlorid, das im Mittel etwa 40% Dioctylphthalat-Weichmacher enthält. Der einst dominierende Verwendungszweck, *i. e.* die Farbstoffe, vor allem synthetischer Indigo, hat heute praktisch keine Bedeutung mehr. Die größte Wachstumsrate wird bei den glasfaserverstärkten Polyestern erwartet, die sich in der Bau-, Fahrzeug- und Verpackungsindustrie (Dächer, Boote, Container usw.) zunehmender Beliebtheit erfreuen. Wenn es gelingt, das umständliche Handauflegeverfahren der Verformung zu mechanisieren, dürften glasfaserverstärkte Polyester zum wichtigsten PSA-Verbraucher aufrücken.

Tabelle 2. Repräsentative Phthalsäureanhydrid-Anlagen

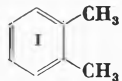
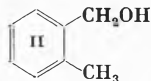
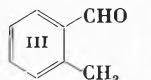
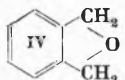
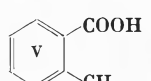
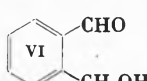
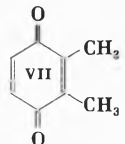
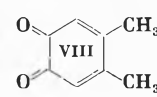
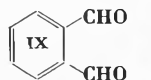
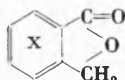
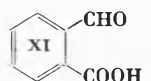
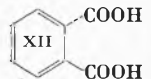
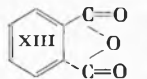
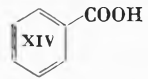
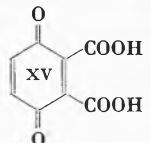
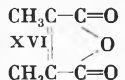
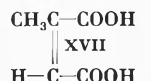
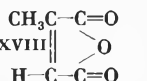
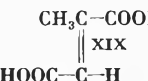
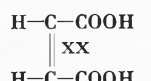
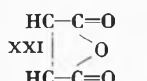
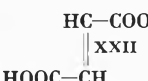
Standort	Konstruktionsfirma	Exploitationsfirma	Reaktor	Rohstoff	Kapazität 1967
Arecibo (Puerto Rico)	Chemische Fabrik Heyden	Puerto Rico Chem.	Tieftemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol	45 000 t
Bergamo (Italien)	Krebskosmo	Ftalital	Hochtemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol	40 000 t
Chocolate Bayou (USA)	Scientific Design	Monsanto	Hochtemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol/Naphthalin	34 000 t
Institute (W.V.A., USA)	Sherwin-Williams	Union Carbide	Wirbelschicht	«Petro»-Naphthalin	33 000 t
Frankford (USA)	Allied Chem.		Hochtemperatur-Festbett	Naphthalin	36 000 t

⁵ N. P. CHOPEY, *Chem. Eng.* 1962 (Januar) 104.

⁶ *Chem. Ind. XVIII* (März 1966) 106, (August) 475, (Dezember) 746.

⁷ F. P. 1 441 453, *PROGIL* (1965).

Tabelle 4. Die wichtigsten primären Oxydationsprodukte von *o*-Xylol⁸

Sauerstoffverbrauch	Oxydationsgrad	Summenformel	Strukturformel	Formel	Bezeichnung (identifizierte Produkte sind kursiv gedruckt)	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Wärmetönung kcal/Mol	Pro O-Atom freigesetzte Wärme
1 0	Unteroxydierte Produkte	C ₈ H ₁₀		I	<i>o</i> -Xylol	- 29	144		
		C ₈ H ₁₀ O		II	<i>o</i> -Toluyllalkohol	34	219	56,7	56,7
		C ₈ H ₈ O		III	<i>o</i> -Toluyllaldehyd		196	109,0	54,5
				IV	Phthalan		192		
		C ₈ H ₈ O ₂		V	<i>o</i> -Toluylsäure	108		162,8	54,3
				VI	<i>o</i> -(Hydroxymethyl-)benzaldehyd	120			
				VII	2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon	55			
				VIII	4,5-Dimethyl-1,2-benzochinon	102			
		C ₈ H ₆ O ₂		IX	Phthalaldehyd	56			
				X	Phthalid	73	290	207,7	51,9
		C ₈ H ₆ O ₃		XI	<i>o</i> -Formyl-benzoessäure	96			
6 O		C ₈ H ₆ O ₄		XII	Phthalsäure	206		320,8	53,5
		C ₈ H ₄ O ₃		XIII	Phthalsäureanhydrid	131	285	308,3	51,4
		C ₇ H ₆ O ₂		XIV	Benzoessäure	122	249	320,6	53,4
9 0	Überoxydierte Produkte	C ₈ H ₄ O ₆		XV	1,4-Benzochinon-2,3-dicarbonsäure				
		C ₆ H ₆ O ₃		XVI	Dimethyl-maleinsäure-anhydrid	96	223		
		C ₅ H ₆ O ₄		XVII	Citraconsäure	91			
		C ₅ H ₄ O ₃		XVIII	Citraconsäureanhydrid	7	213		
		C ₅ H ₆ O ₄		XIX	Mesaconsäure	202	250		
		C ₄ H ₄ O ₄		XX	Maleinsäure	130	135	757,8	50,5
		C ₄ H ₂ O ₃		XXI	Maleinsäureanhydrid	53	202		
		C ₄ H ₄ O ₄		XXII	Fumarsäure	287			
		CO ₂		XXIII	Kohlendioxid (gasförmig)			1091,7	52,0
		H ₂ O		XXIV	Wasser				

⁸ Vgl. auch J. A. ALLEN, *Chem. & Ind.* 1963 (Juli) 1225.

1.3. Theoretische Aspekte der Phthalsäureanhydrid-Herstellung

Die Kenntnisse über den Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation haben mit der industriellen Entwicklung nicht Schritt halten können. Die Erforschung der Kinetik der PSA-Synthese ist durch folgende Gegebenheiten erschwert:

- Das Auftreten vieler Zwischen- und Folgeprodukte (vgl. Tabelle 4).
- Der nicht-isotherme Temperaturverlauf im Reaktor. Einerseits ist die Oxydation stark exotherm, andererseits sind die Bedingungen für die Wärmeleitung (im besonderen bei den Festbettverfahren) ungünstig. Trotz guter äußerer Wärmeabführung ist deshalb der Gesamtwärmeübergang schlecht, und es bilden sich starke Temperaturgradienten aus.
- Der große Luftüberschuß bei der Oxydation. Bei einem *o*-Xylol/Luft-Verhältnis von 1 : 26 nehmen die Oxydationsprodukte nur mit etwa 2% am Volumen des Reaktionsgemisches teil, was schwierige analytische Probleme aufwirft.
- Die Übertragung des Luft- bzw. Katalysatorsauerstoffs auf die ad- bzw. chemisorbierten *o*-Xylol-Moleküle ist diffusionsabhängig.

Eine augenfällige Konsequenz dieser Situation ist die Ausbeute, die bei den heutigen PSA-Verfahren bezüglich des Rohstoffs *o*-Xylol nur etwa 2/3 der Theorie beträgt. 30% des eingesetzten *o*-Xylols oder 20% des Naphthalins verbrennen zu Kohlendioxid und Wasser. PSA-Anlagen sind deshalb auch schon – nicht ganz zu Unrecht – als Dampferzeugungsanlagen bezeichnet worden.

Die nachstehend beschriebenen Arbeiten wurden aus der Notwendigkeit durchgeführt, allgemein die Kenntnisse über den Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation zu erweitern und speziell die Ausbeute bei der technischen PSA-Synthese zu verbessern.

2. Versuche

2.1. Aufgabenstellung

Die 24 wichtigsten primären Oxydationsprodukte des *o*-Xylols sind in Tabelle 4 nach steigendem Oxydationsgrad klassiert. Wie aus den letzten beiden Kolonnen ersichtlich ist, ist die je aufgenommenes Sauerstoffatom freiwerdende Wärme – soweit bekannt – für alle *o*-Xylol-Oxydationsprodukte mit etwa 52 kcal/Mol praktisch gleich groß. Von seiten der Wärmetönung ist also keine Differenzierung der Oxydationsprodukte feststellbar.

In einem typischen PSA-Reaktor reagieren von 100 g *o*-Xylol 66 g zu PSA, 33 g zu über- und 0,9 g zu unteroxydierten Reaktionsprodukten (vgl. Tabelle 5). Die Optimalisierung des PSA-Verfahrens stellt somit kein Aktivitäts-, sondern in erster Linie ein Selektivitätsproblem dar.

Es stellt sich damit die Frage, wo in der Reihe der Zwischenprodukte die Reaktion nach Konkurrenzprodukten ausbricht und wie die Oxydation beim PSA, das selbst nur eine Zwischenstufe in der Oxydationsfolge darstellt, aufgehalten werden kann. Um in diesem Sinn

Tabelle 5. Zusammensetzung der *o*-Xylol-Oxydationsprodukte

Produkt	MG	Smp.	Gehalt aus Gaschromatogramm	Gehalt aus Gaschromatogramm und Gewichts-bilanz
<i>o</i> -Xylol	106,2	–	–	–
<i>o</i> -Toluylsäure	136,1	104 °C	0,20 Mol-%	0,17 Mol-%
Phthalid	134,1	73 °C	0,90 Mol-%	0,76 Mol-%
Phthalsäureanhydrid	148,1	130,6 °C	83,00 Mol-%	66,00 Mol-%
Benzoesäure	122,1	122 °C	7,1 Mol-%	5,86 Mol-%
Maleinsäureanhydrid	98,1	53 °C	8,8 Mol-%	7,0 Mol-%
Kohlenmonoxid	28,0	–	–	6,01 Mol-%
Kohlendioxid	44,0	–	–	14,20 Mol-%

Tabelle 6. Technische Daten der Versuchsanlage

Anlage	Rohrdimension des Reaktors	19 × 19 × 1140 mm
	Kühlmedium	Quecksilber
	Dosierpumpe (D.C.T.-Micropump)	17,5–175 cm³/h
	Thermostatierung, Sättiger	50–200 °C
	„ Sublimationskammer	60 °C
Betriebsgrößen	Luftdurchsatz	1550 NTP-Liter/h
	Temperatur des Quecksilbers	395–440 °C
	Temperatur des Hotspot	457–532 °C
	Versuchsdauer, Kinetik	8 h
	„ Katalysatoroptimalisierung	5 + 30 Tage
Katalysator	Träger (poröser Korund)	1000 Teile
	Vanadiumpentoxid	100 Teile
	Promotor	0–30 Teile
	Desaktivator	0–8 Teile
	Einfüllvolumen und -menge	275 cm³, etwa 470 g
	Druckabfall in der Schicht	0,3–0,5 at
	Verweilzeit (450 °C, 0,4 at)	0,2 sec
	Spezifische Oberfläche (BET)	etwa 1,25 m²/g
	Porenvolumen (Druckporosimeter)	0,07 cm³/g

vgl. Tabelle 7

Katalysator 12

Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden in einem Versuchsreaktor neben *o*-Xylol auch wichtige Oxydationsprodukte unter den üblichen Bedingungen der PSA-Synthese zugeführt, mit dem Ziel, die selektivitätsbestimmende Stufe des Reaktionsmechanismus zu finden. Da aus der Temperaturverteilungskurve im PSA-Reaktor nur sehr schwer eine mittlere Reaktionstemperatur abgeleitet werden kann, wurden die Versuche – um trotzdem Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen – bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Parallel dazu wurde bei den Versuchen mit *o*-Xylol eine Katalysatorzusammensetzung im Hinblick auf die Ausbeute optimallisiert.

2.2. Durchführung der Versuche

Apparatur: Die technischen Daten der verwendeten Apparatur sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Reaktor bestand aus einem Rohr eines industriellen Festbett-Rohrbündelreaktors (vgl. Abb. 2), womit das Problem der Übertragung der Versuchsergebnisse auf die industrielle Anlage weitgehend gelöst war.

Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wurde der Reaktor während der Versuchspausen stets bei 300 bis 350°C gehalten. Kontrollversuche mit *o*-Xylol wur-

den zwischen die Versuchsreihen mit Oxydationsprodukten eingeschaltet. Pro Versuch wurden etwa 500 g Rohprodukt eingesetzt.

Analyse: Von den Oxydationsprodukten des *o*-Xylols können PSA und teilweise Benzoesäure wegen der leichten Sublimierbarkeit aus der Reaktorabluft direkt in fester Form abgeschieden und gravimetrisch bestimmt werden. Maleinsäureanhydrid wird in Wasser, und Kohlenmonoxid und -dioxid (ersteres nach Oxydation an Kupferspänen bei Rotglut) in konzentrierter Kalilauge absorbiert. In den Lösungen werden die Gehalte titrimetrisch bestimmt.

Wenn in einem Versuch *a* Mol PSA, *b* Mol MSA und *c* Mol (CO + CO₂) gebildet werden, so kann die Ausbeute an PSA aufgrund der C-Atom-Bilanz nach der Formel

$$\text{Mol-\% PSA} = \frac{8a}{8a + 9b + c}$$

berechnet werden.

Zur Erfassung der übrigen Reaktionsprodukte > C₄ wurde ein Nebenstrom von etwa 100 Liter/h der Reaktorabgase (vgl. Abb. 2) durch einen mit *n*-Butanol gefüllten Absorber mit Rückflußkühler und nachgeschaltetem Rotameter geleitet. Durch zweistündiges Kochen im

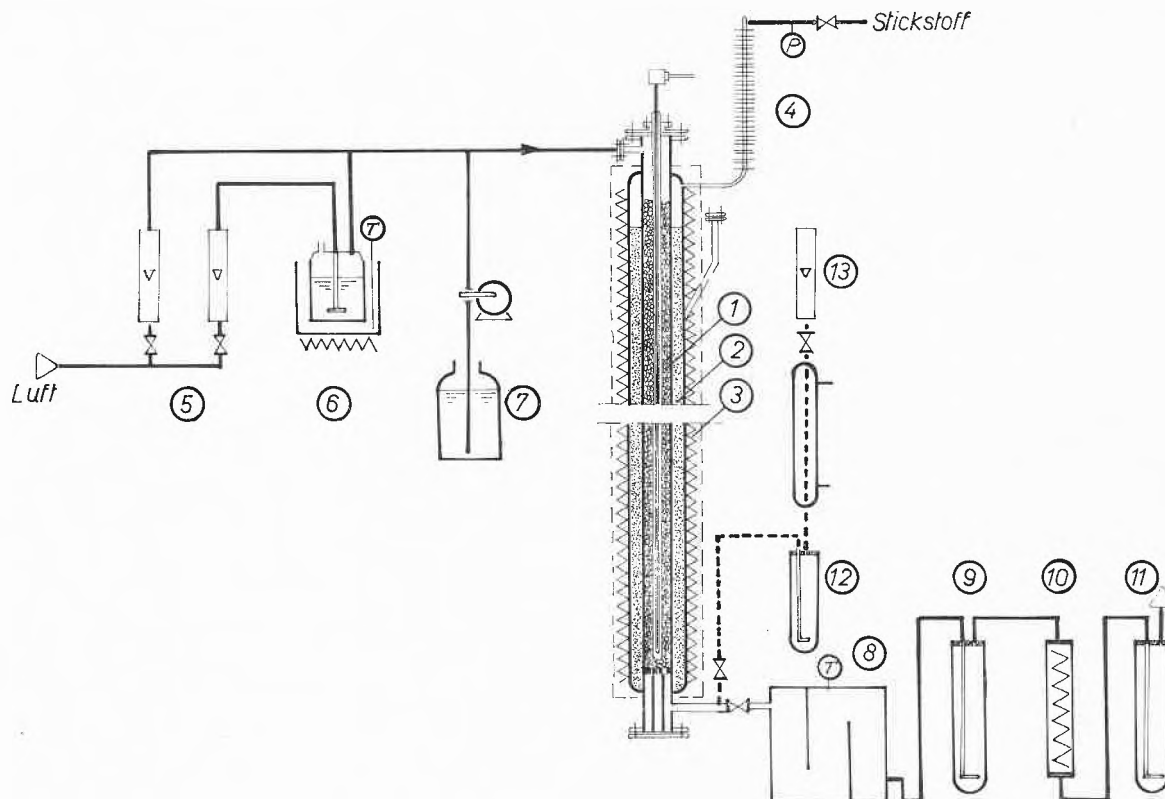


Abb. 2. Versuchsanlage. Der mit dem luftgekühlten Kondensator (4) verbundene Doppelmantel (2) des Katalysatorrohrs (1) ist mit Quecksilber gefüllt, das durch die elektrische Widerstandsheizung (3) am Rückfluß gehalten wird. Durch Variation des Stickstoffdrucks kann die Temperatur zwischen 395 und 450°C thermostatiert werden. *o*-Xylol wird aus dem Vorratsbehälter (7) mit einer Dosierpumpe gefördert, während die bei Raumtemperatur festen Zwischenprodukte im Sättiger (6) geschmolzen und mit einem Sekundärluftstrom (5) vergast werden. Das Abscheidesystem besteht aus einer Sublimationskammer (8) für PSA, einer Waschkolonne (9) für MSA, einem CO → CO₂-Konverter (10) und einer Absorptionskolonne für Kohlendioxid (11) im Hauptstrom und einem Absorber für Reaktionsprodukte über C₄ (12) mit nachgeschaltetem Rotameter (13) im Nebenstrom

Tabelle 7. Katalysatoroptimalisierung

Katalysator Nr.	Träger Teile	V ₂ O ₅ Teile	Promotor Teile	Des- aktivator	Dauer Tage	ΔT °C	Roh-PSA Gew.-%	Titer % PSA	Rein-PSA Gew.-%
1	1000	100			30	70	86,64	98,08	84,98
2	1000	100		2	30	50	80,22	92,96	74,57
3	1000	100		4	21	44	74,11	90,28	66,91
4	1000	100	2,5		30	92	85,17	99,32	84,59
5	1000	100	2,5	2	30	37	86,85	93,96	81,60
6	1000	100	2,5	4	30	13	88,52	94,06	83,35
7	1000	100	10		30	71	92,63	98,56	91,29
8	1000	100	10	2	30	47	94,51	96,94	91,62
9	1000	100	10	4	30		93,07	96,55	89,86
10	1000	100	20		26	152	77,80	99,57	77,48
11	1000	100	20	2	25	87	94,05	99,55	93,62
12	1000	100	20	4	30	69	97,15	98,77	95,94
13	1000	100	15	4	33	61	94,84	99,19	94,07
14	1000	100	20	4	30	77	96,72	99,51	96,23
15	1000	100	25	4	22	62	94,22	99,32	93,60
16	1000	100	17,5	6	28	54	93,25	98,33	91,70
17	1000	100	22,5	6	29	49	93,80	99,14	93,00
18	1000	100	27,5	6	29	48	95,28	98,94	94,27
19	1000	100	20	8	19	57	94,13	97,86	92,12
20	1000	100	25	8	34	48	92,46	96,46	89,19
21	1000	100	30	8	34	50	94,11	98,27	92,49

Markusson-Apparat unter Zugabe von wenig Schwefelsäure wurden die Carbonsäuren verestert, und das Gemisch konnte gaschromatographiert werden⁹.

Die Zusammensetzung der Permanentgase, die 98 Vol.-% des Reaktionsgemisches einnehmen, verändert sich beim Durchgang durch den Reaktor nur sehr wenig: Bei einer PSA-Ausbeute von 95% beträgt die Sauerstoffkonzentration im Abgas 15,8%, bei einer Ausbeute von 85% 15,3%. Ihrer Analyse kommt deshalb keine praktische Bedeutung zu.

2.3. Versuche mit o-Xylol, Optimalisierung des Katalysators

Die wichtigste Komponente des PSA-Katalysators ist – wie bei der SO₂-Oxydation – Vanadiumpentoxid bzw. V₂O₅¹⁰. Die industrielle Erfahrung lehrt aber, daß reine Vanadiumoxiddkatalysatoren ein breites Spektrum von Oxydationsprodukten ergeben. Ebenfalls ist bekannt, daß Alkalimetalle Inhibitor- und gewisse Übergangsmetalle Promotorwirkung zeigen. Es wurde deshalb versucht, durch systematische Variation einer Inhibitor- und einer Promotorkomponente die Ausbeute zu optimieren. Bei der Versuchsplanung wurde aus folgenden beiden Gründen das «complete factorial design» der «Methode des steilsten Anstiegs»¹¹ vorgezogen:

- Die Versuchsergebnisse waren mit einem relativ großen Unsicherheitsfaktor behaftet, was bei der «Methode des steilsten Anstiegs» leicht zu kompletten Fehl-

resultaten führt. Innerhalb der 30tägigen Versuchsdauer wurden insbesondere bei verschiedenen Katalysatorrezepten ganz verschiedene Alterungsphänomene festgestellt, die sich in Ausbeuteveränderungen in der Größenordnung von $\pm 3\%$ äußerten.

- Für die Versuche standen sechs Versuchsanlagen vom in Abb. 2 wiedergegebenen Typ zur Verfügung; es war deshalb angezeigt, gleichzeitig sechs Versuche zu fahren.

In einer ersten Versuchsserie wurden 12 Katalysatorzusammensetzungen untersucht (Kat. 1–12), wobei das Optimum (Kat. 12) in die Ecke des untersuchten Gebiets zu liegen kam (vgl. Abb. 3). Es wurde deshalb eine zweite Versuchsserie angelegt, welche das Optimum bestätigte. Katalysator 12 wurde in der Folge für die Kinetikversuche eingesetzt. Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Abb. 3 sind Punkte gleicher Ausbeute durch «Höhenkurven» verbunden. In Tabelle 7 sind nebst der Reinausbeute¹² als wichtigster abhängiger Variablen weitere katalysatorabhängige Versuchsdaten zusammengestellt, i. e. die Reinheit des in den Sublimationskammern abgeschiedenen Roh-PSA und die Temperaturdifferenz zwischen Hotspot und Quecksilbermantel. Das Optimum der Ausbeute und der Reinheit fallen nicht zusammen. Tatsächlich ergaben nur aus Vanadiumpentoxid und Promotor bestehende Katalysatoren ein schneeweißes, fast geruchloses Produkt, das sich in fein glänzenden Nadeln abschied, während bei Vanadiumpentoxid/Desaktivator-Katalysato-

⁹ CARLO ERBA, «Fractovap B», Säule 100 × 0,6 cm, Cellit mit 20% PAS, 200°C.

¹⁰ G. L. SIMARD, J. F. STEGER, R. J. ARNOTT und L. A. SIEGEL, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 1424.

¹¹ P. GRASSMANN, *Chimia* 20 (1966) 101.

¹² Die Zahlenwerte der Ausbeute bedeuten kg PSA pro 100 kg o-Xylol, vgl. auch Anm. 2. Es wurde dabei unberücksichtigt gelassen, daß das o-Xylol nur einen mittleren Gehalt von 96,15% aufwies.

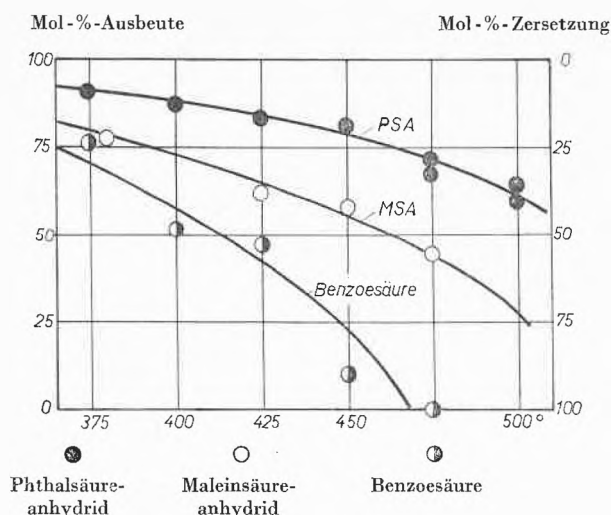


Abb. 6. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Benzoessäure

schen 400 und 500°C etwa im Verhältnis von 3:2:1, was qualitativ der Produktezusammensetzung bei der *o*-Xylol-Oxydation entspricht. Die quantitativen Werte können nicht ohne weiteres übertragen werden, da die Temperaturverteilungskurven sehr verschieden sind. Bei der Zersetzung von Benzoessäure bildet sich relativ mehr Maleinsäureanhydrid als bei derjenigen von Phthalsäureanhydrid; die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Reaktionsfolge *o*-Toluylsäure-PSA/Phthalid-PSA.

3. Diskussion der Resultate

Aus den Resultaten der Kinetikstudien läßt sich folgender Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation ableiten:

- Die Oxydation der ersten Methylgruppe des *o*-Xylols geht leicht; die PSA-Ausbeuten sind ausgehend von

o-Xylol und *o*-Toluylsäure etwa gleich. Auch bei der Flüssigphasenoxydation wird *o*-Toluylsäure leicht aus *o*-Xylol gebildet.

- Der oxydative Angriff der zweiten Methylgruppe bzw. der Ringschluß zum Lakton ist der langsamste, reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Als Konkurrenzreaktion tritt hier möglicherweise Kernoxydation auf.
- Die Oxydation der Methylengruppe des Phthalids geht leicht: aus Phthalid ist PSA in sehr hoher Ausbeute herstellbar.
- Phthalsäureanhydrid ist bei den Synthesebedingungen etwa doppelt so stabil wie Maleinsäureanhydrid und dreimal so stabil wie Benzoessäure gegen den oxydativen Abbau.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es zwar nicht möglich, endgültig zu entscheiden, ob die *o*-Xylol-Oxydation eine Folge- oder Konkurrenzreaktion darstellt, immerhin sprechen die folgenden Gründe für eine Folgereaktion:

- Phthalsäureanhydrid kann aus *o*-Toluylsäure und Phthalid in mindestens gleich guter Ausbeute hergestellt werden wie aus *o*-Xylol.
- Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid und CO/CO₂ treten als Zersetzungsprodukte von PSA auf.
- Die Betriebsbedingungen der industriellen PSA-Synthese, i. e. niedrige Konzentration der Ausgangsprodukte, wenig tiefe und großradige Poren des «Film auf Träger»-Katalysators¹⁴.

Der Autor dankt der Cheminvesta AG, Zürich, verbindlichst für die Bewilligung zur Publikation dieser bei der Fitalital SpA., Bergamo (Italien), ausgeführten Arbeit.

¹⁴ D.W.VAN KREVELEN, *Chimia* 17 (1963) 217.

Verbesserte Metallqualität von Aluminium für die Halbzeuherstellung*

Von W.SYZ

unter Mitarbeit von H.M.COHEN, H.KLOTZBÜCHER, U.MANNWEILER und L.WALKER

Walliser Werke der Alusuisse, Chippis

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Thanks to the intensive research and development work, carried out especially in the last decade, aluminium reduction plants have various possibilities at their disposal for improving the quality of the metal.

This paper explains the extent of the present knowledge on the subject of aluminium-metallurgy. Of the melt refining processes presently available, it has been shown that preference is given to a combined holding and chlorine treatment and also treatment with salts. The appropriate adoption of these refining processes contributed considerably to solving problems

such as susceptibility to blistering, non metallic inclusions and hot-shortness of AlMg alloys.

Whereas it is possible with the newer measuring instruments (hot extraction, Alu-melt tester, telegasmeter) to determine low gas contents with relative accuracy, the determination of low quantities of non metallic inclusions and undesirable trace elements presented certain difficulties.

An improvement of metal quality can also be achieved by suitable thermal treatment of semi-continuously cast ingots prior to the production of semis in attempts to obtain heterogeneous or homogeneous structures, depending on the type of alloy.

In spite of the rapid break-through of aluminium into the field of commercial metals, the development of metal quality has in many aspects not yet been concluded.

* Eingegangen am 31.März 1967.

Einleitung

Die vielfältigen Anforderungen der Verbraucher an Aluminium bezüglich Freiheit von Verunreinigungen, Verformbarkeit und Strukturfreiheit haben in den letzten Jahren zu einer stetigen Verbesserung der Metallqualität geführt.

Die Hütten der führenden Aluminiumproduzenten und die angeschlossenen oder separaten Formatgießereien sind heute, gestützt auf neuere Forschungsarbeiten und betriebliche Weiterentwicklungen, in der Lage, Metallqualitäten zu erzeugen, welche deutlich besser sind als noch vor wenigen Jahrzehnten.

1. Verunreinigungen im Hüttenmetall

Die Menge der Verunreinigungen und Einschlüsse im Rohaluminium hängt weitgehend von den Verunreinigungen der beim Elektrolyseprozeß benötigten Rohstoffe, wie Tonerde und Anodenmaterial, ab¹. Tabelle I

Tabelle I. Mögliche Verunreinigungen in Tonerde und Petrolkoks für Anodenmaterial

Tonerde %		Anodenmaterial %	
SiO ₂	0,010 bis 0,018	Si	0,1200
Fe ₂ O ₃	0,017 bis 0,020	Fe	0,1770
TiO ₂	0,003 bis 0,004	Al	0,1500
P ₂ O ₅	0,001	Ti	0,0110
CaO	0,004 bis 0,008	Ca	0,0350
Na ₂ O	0,135 bis 0,440	Mg	0,0065
V ₂ O ₅	0,001	Zn	0,0260
ZnO	0,009 bis 0,015	Cu	0,0030
Ca ₂ O ₃	0,002 bis 0,001	Pb	0,0375
		V	0,0017
		P	0,0031
		S	0,0300

gibt einen Überblick über die wesentlichsten Verunreinigungen dieser Rohmaterialien. In Tabelle II sind die wichtigsten Verunreinigungen von Hüttenmetall zusammengestellt. Die metallischen Hauptverunreinigungen des Hüttenmetalls, Fe und Si, stammen sowohl aus der Tonerde als auch aus dem Anodenmaterial, während der Na-Gehalt vorwiegend vom Verhältnis NaF/AlF₃ im Elektrolysebad abhängt und mit zunehmender Alkalinität des Ofenflusses ansteigt.

Die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen erfolgt in den meisten Fällen spektrometrisch; kleine Gehalte werden massenspektrometrisch bestimmt, während Spurenelemente mit Neutronenaktivierungsanalysen ermittelt werden können.

Unter den nichtmetallischen Verunreinigungen haben besonders der Wasserstoff und das Aluminiumoxid einen großen Einfluß auf die Metallqualität. Daneben treten auch Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Stickstoff

Tabelle II. Typische Verunreinigungen im Rohaluminium (99,85)

Metallische Verunreinigungen		Nichtmetallische Verunreinigungen		Gasförmige Verunreinigungen	
Element	Gehalt p.p.m.	Element	Gehalt p.p.m.	Gelöstes Gas	Gehalt (cm ³ /100 g)
Si	600	Al ₂ O ₃	3–10	H ₂	0,2 bis 0,7
Fe	600	C	2–4		
Cu	10	P	1		
Mn	20	S	0,2		
Mg	10	N	2		
Zn	90				
Ti	30				
Cr	10				
Ni	20				
V	40				
Ga	80				
Na	10–60				
B, Ca, Sn,					
Pb	10				
Spuren	1				

auf, die teilweise als Verbindungen im Aluminium vorliegen und deren Einfluß auf die Gußqualität noch nicht geklärt ist². Die Bestimmung der nichtmetallischen Verunreinigungen erfolgt zum Teil massenspektrometrisch. Al₂O₃ wird auf chemischem Wege bestimmt, nachdem es vom Metall getrennt worden ist. Die Bestimmung des Wasserstoffes und der übrigen gelösten Gase erfolgt durch Gasheißextraktion mit anschließender Gaschromatographie.

2. Raffinationsmethoden von Aluminiumschmelzen

Anfänglich wurde das Elektrolysemetall ausschließlich zu Masseln vergossen. Danach gelangten die Hüttenmasseln in die Umschmelzereien, welche früher oft mit den Halbzeugbetrieben verbunden waren. Der Tendenz folgend, den Formatguß ohne Zwischenerstarrung weitgehend aus flüssigem Elektrolysemetall zu fertigen, wurden die Gießereien immer mehr den Hütten angegliedert. Um gleichzeitig den steigenden Qualitätsforderungen zu genügen, mußten vermehrt Einrichtungen zur Metallreinigung geschaffen und die bestehenden Verfahren verbessert werden.

2.1 Abstehen

Das Abstehen wird zur Reinigung von Aluminiumschmelzen schon lange angewendet. Doch hat man erst vor wenigen Jahrzehnten begonnen, die damit erreichbaren Wirkungen systematisch zu untersuchen. Vermindert werden sowohl der Gasgehalt wie der Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen.

Nach neueren Untersuchungen³ nähert sich dabei der Gasgehalt einem Gleichgewichtswert, der von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

¹ ISHIRHARA und K. MUKAI, Verunreinigungen und nichtmetallische Einschlüsse im Aluminium, *J. Inst. Metals* 1965 (September) 944–7.

² H. SCHMITT und H. WITTNER, Herkunft der nichtmetallischen Verunreinigungen im Aluminium, *Erdmetall IX* (1956) Nr. 9, S. 417 bis 421.

³ K. O. HORNING, Einfluß des Chlors auf den Wasserstoffgehalt von Al-Schmelzen, Dissertation T.H. Aachen 1966.

- atmosphärische Verhältnisse
- Metalltemperatur
- Metallzusammensetzung
- Dicke und Eigenschaften der Oxidschicht auf der Schmelze

Je nach Größe des ursprünglichen Gasgehaltes kann sich eine Entgasung oder sogar eine Gasaufnahme der Schmelze ergeben. In der Praxis liegen die Gasgehalte von nicht behandelten Al-Schmelzen in der Regel weit über den zu erwartenden Gleichgewichtswerten, so daß durch das Abstehen meist eine deutliche Entgasung eintritt. Nach 6 bis 8 Stunden Wartezeit geht z. B. der Gasgehalt auf 0,2 bis 0,3 cm³/100 g zurück (Abb. 1).

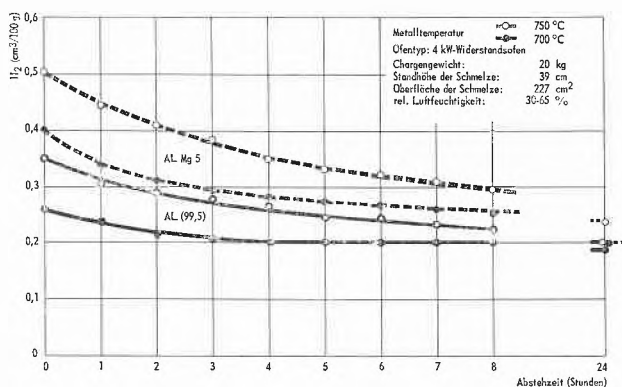


Abb. 1. Gasgehalt und Abstehtbehandlung von Al 99,5 und AlMg₅ nach K.O. HORNUNG³

Während des Abstehens reichern sich die unlöslichen Bestandteile, wie Oxide, Nitride, Carbide usw., sowohl an der Oberfläche als auch am Boden der Schmelze an. Die Trennungsvorgänge sind theoretisch noch wenig geklärt. Man nimmt jedoch an, daß sich vor allem größere Partikel absinken, während sich kleinere entweder so langsam bewegen, daß sie in praktisch realisierbaren Zeiten nicht zu beseitigen sind oder durch abgeschiedenes Gas aufgetrieben bzw. in der Schwebe gehalten werden. Der Absteheeffekt steht daher in engem Zusammenhang mit folgenden Faktoren:

- Gasgehalt der Schmelze
- Viskosität der Schmelze
- spezifisches Gewicht der Verunreinigungen
- Partikelgröße der Verunreinigungen

Trotz der Kenntnis neuerer, wirtschaftlicher Raffinationsmethoden kann auf das Abstehen als Metallbehandlung nicht verzichtet werden, so daß auch in der Planung von modernen Gießereien immer wieder Kapazitäten für Abstehtbehandlungen vorgesehen sind.

Will man vorwiegend Oxide und andere unlösliche Verunreinigungen abscheiden, so ist es zweckmäßig, das Abstehen bei erhöhten Temperaturen (780 bis 800 °C) durchzuführen, um die Viskosität der Schmelze herabzusetzen und dadurch eine schnellere und bessere Trennung der festen Bestandteile zu erreichen. Auf diese

Weise kann z. B. der Oxidgehalt bis unter die analytische Erfassungsgrenze von etwa 1 p.p.m. reduziert werden. Gleichzeitig erhöht sich dabei der (H₂)-Partialdruck der Schmelze, wodurch eine Ausscheidung von H₂ teilweise unterdrückt wird.

2.2 Chlor-Behandlung

Das Abstehen wird ergänzt und heute vielfach sogar ersetzt durch eine Chlorbehandlung. Dieses Verfahren stellt die bis jetzt wirksamste Methode zur Al-Raffination dar. Je nach Metallzusammensetzung ist eine Chlormenge von 0,2 bis 0,3% des Chargengewichtes nötig, die möglichst fein und gleichmäßig in der Schmelze verteilt werden muß. Bei richtiger Anwendung erhält man Gasgehalte, die wesentlich geringer sind als die durch das Abstehen erreichbaren. Man beobachtet daher bei nachträglichem Ruhen chlorbehandelter Schmelzen manchmal sogar eine erneute Gasaufnahme, die sich besonders an der Oberfläche Mg-haltiger Legierungen bemerkbar macht.

Praktisch werden vorwiegend zwei Verfahren angewendet:

- das Durchlaufchlorieren und
- das stationäre Chloren im Tiegel (Abb. 2).

Die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit und der vorhandenen Einrichtungen. Die Wirksamkeit wird erhöht durch große Badtiefen, erhöhte Temperatur und möglichst kleine Chlorbläschen.

Trotz intensiver Chlorbehandlung werden in den Halbzeugprodukten manchmal noch Einschlüsse kleiner nicht-metallischer Partikel festgestellt, welche nur durch ein zusätzliches Abstehen zu beseitigen sind. Die Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Oxidanteil und Chlorierung sind noch lückenhaft.

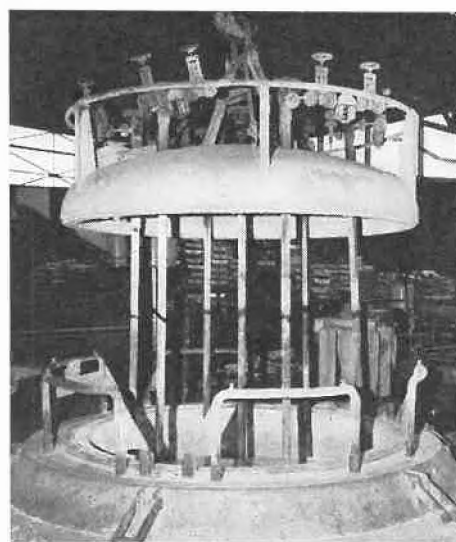


Abb. 2. Moderne Chlorierungseinrichtung einer Hüttengießerei

Im Gießereibetrieb erreicht man eine optimale Schmelzereinigung durch die Kombination des Abstehens mit der Chlorbehandlung, wobei zur Verminderung des Gasgehaltes die Chlorierung und zur Ausscheidung von unlöslichen Verunreinigungen die Abstehtbehandlung dient.

2.3 Salzbehandlungen

Eine andere wirksame Reinigungsmethode ist die Behandlung mit Salzen oder Salzgemischen. Nach ihrer spezifischen Wirkung lassen sie sich in folgende Gruppen aufgliedern⁴:

- Abdecksalze zum Schutze der Schmelzoberfläche gegen Oxidation und Reaktion mit Wasserdampf der Atmosphäre,
- Abkrätzsalze zur Verminderung des Metallgehaltes der Krätzen und Erzeugung leicht von der Schmelze abziehbarer Krätzen,
- Reinigungssalze zum Auswaschen von Oxiden und anderen unlöslichen Bestandteilen aus der Schmelze,
- Entgasungssalze zur Verminderung des Wasserstoffgehaltes, sei es durch Ausspülen (AlCl_3 -, $\text{C}_2\text{-Cl}_6$ -haltige Salze) oder durch ein Abbinden zu Hydriden (Zr-haltige Salze),
- Kornfeinungssalze, meist Ti- oder Ti- und B-haltige Salze, zur Erhöhung der Keimzahl der Schmelzen,
- Veredlungssalze, die besonders bei den AlSi-Legierungen zur Anwendung kommen.

Die Zusammensetzung ist dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt, wobei durch geeignete Variationen verschiedene Wirkungen mit einem Salzgemisch erreicht werden können.

2.4 Vakuumbehandlungen

Das Vakuumbehandeln von Al-Schmelzen wird vergleichsweise wenig eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine Sonderbehandlung zur Entgasung von Schmelzen, für die spezielle Installationen notwendig sind. Dieses Verfahren kommt besonders dann zur Anwendung, wenn sehr kleine Gasgehalte, wie sie z. B. bei Werkstoffen für den Reaktorbau erwünscht sind, eingehalten werden müssen, oder wenn Abstehtkapazitäten fehlen.

2.5 Filtrieren

Das Filtrieren mit Netzen aus Glasfasergewebe oder mit keramischen Filtermaterialien dient hauptsächlich zur Entfernung von gröberen Bestandteilen der Schmelze. Die Wirksamkeit solcher Filter ist jedoch auf große Partikel begrenzt, während die zu Schwierigkeiten führenden Einschlüsse oft um Größenordnungen kleiner sind als die Durchlässigkeit der Maschen oder Poren. Auch die «Viskosität der Schmelze» spielt hierbei eine große Rolle und beschränkt die Anwendung feiner Filter.

Das Filtrieren durch flüssige Salzmischungen wird ebenfalls angewendet, um eine Schmelzereinigung zu erzielen. Die Aluminiumschmelze durchdringt dabei eine Schicht geschmolzenen Salzes, wobei eine Raffination durch Verschlacken der Schwebeteilchen sowie durch Veränderung des Gehaltes an Spurenelementen eintritt. Der Gasgehalt wird beeinflusst, soweit Gas an den Schmelzeverunreinigungen adsorbiert vorliegt.

3. Gasgehalt und Blasenproblem

Während der Erstarrung des Aluminiums entsteht eine bedeutende Übersättigung an Wasserstoff, da dessen Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Beim Phasenübergang flüssig/fest geht die Löslichkeit sprunghaft je nach Legierung um den 2- bis 8fachen Betrag zurück⁴. Um zu einer Blasenbildung zu kommen, muß dieses Gas im Metall die Möglichkeit haben, in den molekularen Zustand überzugehen. Dazu sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Es muß mehr Gas gelöst sein, als dem Gleichgewicht

$$\frac{p_{\text{H}^2}}{p_{\text{H}_2}} = Kp$$

entspricht, d. h.

$$p_{\text{H}^2} > Kp \cdot p_{\text{H}_2}.$$

2. Die Aktivierungsenergie zur Überführung des atomar gelösten Wasserstoffs in die molekulare Form muß genügend hoch sein. Außerdem müssen entsprechende Blasenkeime vorhanden sein, an denen sich Gas in molekularer Form ausscheiden kann.

In technischen Al-Schmelzen sind immer mehr oder weniger Verunreinigungen vorhanden, die als Blasenkeime wirken können (z. B. Oxid, Carbide, Hydride usw.). Daneben werden je nach Legierung und Erstarrungsbedingungen stets sowohl primäre wie sekundäre Porositäten beobachtet, an denen sich überschüssiges Gas anreichern kann. RANSLEY und TALBOT⁵ haben festgestellt, daß der Gasverlust beim Erstarren von Al-Schmelzen sehr gering ist, da der Wasserstoff im festen Aluminium eingeschlossen bleibt.

Um daher zu einem Guß zu gelangen, welcher blasenfreies Halbzeug ergibt, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. tiefer Gasgehalt des Aluminiums,
2. Fehlen von Blasenkeimen, wie Einschlüsse, Poren, allgemeine Grenzflächen.

Die Erfahrungen zeigen, daß z. B. bei Reinaluminium mit Gasgehalten unter etwa $0,15 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ und Oxidgehalten unter 1 p.p.m. mit Sicherheit blasenfreies Material erzeugt werden kann.

⁴ D. ALTENPOHL, *Aluminium und seine Legierungen*, Springer-Verlag, 1965.

⁵ C. E. RANSLEY und D. E. J. TALBOT, Wasserstoffporosität in Metallen unter besonderer Berücksichtigung des Aluminiums und seiner Legierungen, *Z. Metallkde.* 46 (1955) 328-37.

H₂-Bestimmungsmethoden

Unter den verschiedenen Verfahren haben sich die Heißextraktion für Gasmessungen im Laboratorium sowie das Telegas-Gerät und der Hycon-Tester (Alu-Schmelztester) als Betriebsgeräte bewährt. Daneben wird noch häufig der Blasentest an geglühten Blechen zur qualitativen Erfassung der Blasenanfälligkeit herangezogen.

Dagegen geben die übrigen Verfahren, wie Straube/Pfeiffer-, verfeinerter Straube/Pfeiffer-, Kompressions- und Dichtequotienten-Test, nur Angaben im qualitativen Bereich, so daß sie immer weniger angewendet werden.

Heißextraktion

Die Proben werden im Hochvakuum bei Temperaturen über oder unter dem Schmelzpunkt entgast. Über die Druckdifferenzmessung bestimmt man den Gasgehalt.

Die Bestimmung des Gasgehaltes mit diesem Verfahren ist relativ langwierig und daher für den direkten Einsatz im Betrieb ungeeignet. Man bevorzugt sie jedoch als Absolutmethode für Bezugs- und Vergleichsbestimmungen zu anderen Methoden. In neueren Arbeiten hat K.O. HORNUNG³ Wege aufgezeigt, die noch umstrittenen Faktoren der Probennahme und Probenvorbereitung vor allem von Mg-haltigen Legierungen unter Kontrolle zu bringen, welche das Meßergebnis stark beeinflussen können.

Telegas-Verfahren

Dieses Meßverfahren wurde von C.E. RANSLEY und Mitarbeitern entwickelt. Es beruht auf der thermoelektrischen Messung des H₂-Partialdruckes in einem inerten Gas, welches so lange im Umlauf durch die Schmelze geleitet wird, bis die in das Gas diffundierende Wasserstoffmenge mit jener der Schmelze im Gleichgewicht steht.

Über die Gleichung

$$H_2 = L \sqrt{\frac{P_i}{P_o}} \quad (\text{cm}^3/100 \text{ g})$$

kann dann die Wasserstoffmenge ermittelt werden. Es bedeuten

P_i = H₂-Partialdruck im inerten Gas,

P_o = Normaldruck (z.B. 760 Torr),

L = Wasserstofflöslichkeit, legierungs- und temperaturabhängig.

Auf den Grundlagen dieses Meßprinzips wurde das sogenannte Telegas-Meßgerät konstruiert, welches bisher als einziges Gerät Wasserstoffmessungen direkt in der Schmelze erlaubt. Die Meßzeiten sind ausreichend klein, um dieses Gerät für betriebsmäßige Überwachungen anwenden zu können, auch stimmen die mit den Heißextraktionsresultaten verglichenen Meßergebnisse sehr gut überein.



Abb. 3. Alu-Schmelztester der Firma Feinmechanik-Anstalt, Schaaf FL

Hycon-Tester (Alu-Schmelztester, Abb. 3)

Dieses Meßgerät wurde nach den Grundlagen des von J. DARDEL ausgearbeiteten «first bubble test» konstruiert. Zur Durchführung der Messung wird über einer Schmelzprobe der Druck durch Anlegen von Vakuum soweit vermindert, bis der Wasserstoff in kleinen Bläschen an der Schmelzoberfläche austritt. Gemäß dem Sievertsschen Gesetz steht dabei der im Metall gelöste Wasserstoff mit der Temperatur der Schmelze und dem Gasdruck über der Schmelze in Beziehung

$$\log L = \frac{1}{2} \log p - \frac{K}{T} + C.$$

L = Konzentration des atomar im Metall gelösten Wasserstoffs in cm³/100 g,

p = Partialdruck des molekular ausgeschiedenen Wasserstoffs in Torr,

T = Metalltemperatur in °K,

K, C = Materialkonstanten.

Trotz verschiedener meßtechnischer Nachteile,

- Abhängigkeit vom Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen als Blasenkeime, vor allem im Bereich kleiner Gasgehalte ($< 0,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$),
- Abhängigkeit von der Art der Probennahme,
- Abhängigkeit von der Beobachtung der Blasenbildung,

wird dieses Gerät bereits in vielen Betrieben eingesetzt. Es genügt seiner Bestimmung als Schnellmeßmethode der Gasgehalte von flüssigem Aluminium vollauf und gibt nebenbei noch eine qualitative Aussage über den Gehalt an nichtlöslichen Bestandteilen, die mit den Blasen an die Probenoberfläche getragen werden.

4. Oxidgehalt und Spezialqualitäten

Die Herstellung empfindlicher Produkte, wie Folien, Glanz- und Anodisierqualitäten, sowie Qualitäten mit feinstbearbeiteten Oberflächen erfordert besonders sorgfältig gereinigte Metallqualitäten.

Sehr dünne Al-Folien von 6μ und weniger Dicke zeigen oft feinste Porositäten, deren Ursachen zwar meist im Walzprozeß und bei Verunreinigungen der Schmiermittel zu suchen sind, die jedoch auch – wie die Erfahrung zeigt – vielfach mit der Metallqualität zusammenhängen. Für die Folienproduzenten muß daher heute schon bei der Gattierung eine besondere Metallaussortung getroffen werden, wobei die Freiheit von oxidischen Verunreinigungen als Hauptforderung gilt.

In anderer Art machen sich oxidische Verunreinigungen in Werkstoffen bemerkbar, die für Glanzqualitäten oder anodische Oxidation eingesetzt werden. Sie erscheinen dort nach der Glanz- bzw. Oxidationsbehandlung als feine, strichförmige Störstellen, deren Länge meist etwa 1 bis 2 cm beträgt (Abb. 4).



Abb. 4. Oxidische Einschlüsse in $AlMg_3$ -Blechen, nach der anodischen Oxidation sichtbar

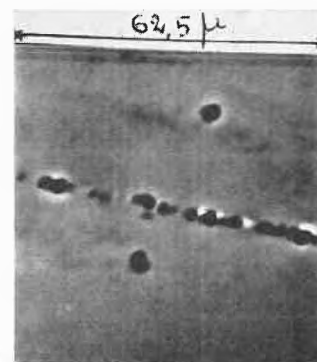
Leider gestatten es die bisher zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden noch nicht, schon das gegossene Material auf seine oxidischen Anteile mit Sicherheit zu beurteilen. Die chemische Oxidbestimmung nach der Brom-Methanol-Methode oder im Salzsäuregasstrom erfaßt viel zu kleine Metallmengen, als daß über die ungleichmäßig im Guß verstreuten Oxidpartikel, deren Größe mit etwa 0,01 bis 0,1 mm Durchmesser geschätzt werden kann, eine sichere Aussage möglich wäre. Man versucht deshalb, durch Anreicherung mittels Zentrifugieren von größeren Schmelzeinheiten eine bessere Ausgangsbasis zu erhalten.

Die Größenordnung der so gefundenen Oxidgehalte liegt für Hüttenaluminium zwischen 1 und 10 p.p.m. (10 g/t). Die analytisch gefundenen Unterschiede sind jedoch nur in extremen Fällen ein Maß für die durch Oxid verursachten Produktionsstörungen. Auch ist der analytische Aufwand in der Praxis viel zu groß, um für eine Steuerung der betrieblichen Produktion dienen zu können.

Dagegen haben die in den letzten Jahren intensivierten Untersuchungen über die Natur der oxidischen Ein-

schlüsse wesentlich zu ihrer Verminderung beigetragen. Es scheint, daß es sich in der Hauptsache um Aluminiumoxid handelt, welches oft in Begleitung von angereicherten Legierungsmetallen oder Verunreinigungen, wie Ti, Mg bzw. Erdalkalien und Alkalien, vorkommt. Hierüber haben besonders Untersuchungen mit der Elektronen-sonde interessante Aufschlüsse vermittelt (Abb. 5).

Elektronenbild einer Zeile



Röntgenbild von Titan.
Man sieht, daß Ti die Zeile bildet



Röntgenbild von Eisen.
Die Eisenausscheidungen sind unabhängig von der Zeile

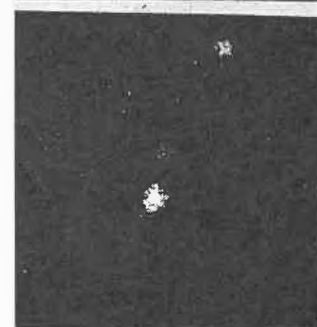


Abb. 5. Analyse zeilenförmiger oxidischer Einschlüsse mit der Elektronen-sonde

Chemische Untersuchungen über die Natur der vorhandenen Oxide haben gezeigt, daß im Hüttenaluminium vorwiegend γ -Tonerde neben amorpher Tonerde vorkommt, welche oft hydratisiert noch mehr oder weniger reaktionsfähig ist, besonders wenn sie als Übergangsform zum kristallinen Zustand auftritt. Dagegen ist etwa vorhandene α -Tonerde (Korund) inaktiv, kann jedoch als harter Einschluß erheblich stören.

Es kann als sicher gelten, daß die Hauptursache für oxidische Verunreinigungen im Hüttenmetall zu suchen ist. Für Spezialanforderungen wird deshalb jeder Hersteller besondere Qualitäten verwenden müssen, welche er auf Grund seiner Erfahrungen auswählt.

5. Na-Gehalt und Warmrißneigung bei AlMg-Legierungen

Die Anwendung der AlMg-Legierungen wurde lange Zeit durch Schwierigkeiten beim Warmwalzen erschwert, da starke Einrisse am Kopf und an den Kanten der Warmwalzknüppel hohe Abfälle verursachten. Die Arbeiten von RANSLEY und TALBOT⁶ haben erstmals auf die schädlichen Auswirkungen des Natriums aufmerksam gemacht, das bereits in geringsten Gehalten von mehr als 0,001% Na das Warmwalzverhalten entscheidend verschlechtert. Die Versprödung beginnt bei Mg-Gehalten von 2% und mehr, da dann das Natrium aus einer AlNaSi-Verbindung freigesetzt wird und sich an den Korngrenzen ansammelt.

Nach RANSLEY kann das freie Natrium durch Wismut-zusätze von etwa 0,02% in Form einer intermetallischen Phase Na₃Bi abgebunden und damit unschädlich gemacht werden. Das Bi erfüllt hierbei gegenüber dem Natrium dieselbe Funktion wie das Chlor bei der üblichen Schmelzbehandlung.

Es ist deswegen möglich, auch mit der üblichen Chlorierung einen für AlMg wirksamen Reinigungseffekt zu erzielen. Die Chlorieranlagen müssen nachstehenden Anforderungen genügen, um mit Erfolg eingesetzt zu werden: Der Chlorstrom muß dosiert (3 kg Cl₂/t Al) und fein verteilt in die Schmelze geleitet werden, ohne Turbulenz zu erzeugen, und soll den ganzen Tiegel- oder Ofenraum bestreichen. Bei der Wahl von Schmelzreinigungssalzen muß darauf geachtet werden, daß keine Na-abgebenden verwendet werden. Sehr gute Wirkungen zeigt eine Salzbehandlung mit AlCl₃.

Die sonst sehr wirksame Chlor/Stickstoff-Raffination nach WEISSE zeigt schlechte Ergebnisse, wenn der zum Nachblasen verwendete Stickstoff nicht gut gereinigt und getrocknet ist, ansonst die Gefahr der Wiederaufnahme von Wasserstoff besteht.

Nach anderen Untersuchungen^{3,7} scheint es nicht allein vom Na-Gehalt abhängig zu sein, ob die AlMg-Barren gut verformbar sind, da auch Schmelzen mit weniger als 0,001% Na später warmrißempfindliche Barren ergaben. Sicher spielt auch der H₂-Gehalt, eventuell in Verbindung mit nicht näher bekannten Reaktionen, mit anderen Verunreinigungen eine Rolle.

Durch eine wirksame Schmelzreinigung ist es heute möglich, die Metallqualität von AlMg so zu verbessern, daß eine gute Warmverformbarkeit gesichert werden kann.

6. Einfluß der Gießbedingungen auf die Kristallisation und die Seigerungserscheinungen

Der vor zehn bis fünfzehn Jahren allmählich vollzogene Weggang vom früheren Kokillenguß und der nun

allgemein für sämtliches Halbzeug eingeführte Strangguß haben infolge der viel schnelleren Erstarrung eine erheblich feinere und gleichmäßigere Kristallisation des Gußgefüges und eine starke Herabsetzung der umgekehrten Blockseigerung gebracht, was eine bessere Verarbeitbarkeit des Materials bedeutete. Darüber hinaus ermöglichten der Strangguß und das Vergießen aus Absteihöfen von 20 t und mehr Inhalt viel größere Blockgewichte und Fabrikationslose von einheitlicher, identischer Qualität.

Andererseits ergeben sich beim Strangguß, trotz feineren Gefüges, eine stärkere Kristallseigerung und erhöhte Texturempfindlichkeit.

Der stärkeren Texturempfindlichkeit des Stranggusses, die sich als Zipfelneigung bei der Tiefzieh- oder Drückverformung des fertigen Walzhalbzeuges äußert, wurde inzwischen verschiedentlich versucht, durch Modifizierung des Stranggußverfahrens im Sinne verlangsamter und gesteuerter Erstarrung, also durch teilweise Rückkehr zum Kokillengußgefüge, entgegenzuwirken.

Aus der Erfahrung heraus, daß in Hinsicht auf bestimmte Eigenschaften des Strangguß- oder des Halbzeugproduktes nicht eine gießtechnische Maßnahme allein, sondern das richtige Zusammenspiel verschiedener Arbeitsbedingungen zu einem Optimum führt, konnten neuere Erkenntnisse nutzbringend ausgewertet werden. So ist es heute möglich, durch Steuerung des Einlaufes, der Verteilung und des Standes der Schmelze in der Kokille sowie der Abkühlbedingungen entweder oberflächlich extrem glatte Stranggußwalzbarren zu erzielen, die für wenigstens einen Teil der Produkte nicht mehr gefräst werden müssen, oder feinzellige und strukturarmer Strangguß-Walzbarren- und Preßbolzen herzustellen, welche in direkter Verarbeitung für dekorative anodische Oxidation eingesetzt werden können.

7. Anwendung von Stabilisierungsglühung (Barrenhochglüfung)

Durch die Anwendung einer Barrenhochglüfung kann die Metallqualität auch nach dem Gießen noch wesentlich verbessert werden. Ausgehend von amerikanischen Erfahrungen mit sogenannten «soaking pits» hat sich die Homogenisierungsglüfung im letzten Jahrzehnt auch in den europäischen Halbzeugwerken mehr und mehr eingeführt.

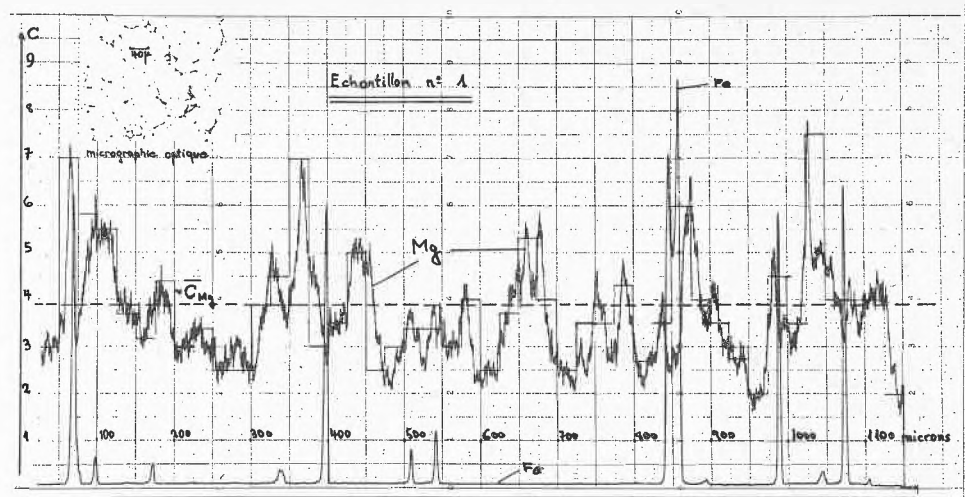
Richtiger wäre es dabei, von einer Stabilisierungsglüfung zu reden, da sowohl Homogenisierungs- als auch Ausscheidungsvorgänge nebeneinander ablaufen, was global z. B. anhand der Veränderung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann.

Die bedeutenden Wirkungen der Barrenhochglüfung sowohl auf die Verformbarkeit als auch auf Korngröße und Rekristallisation sind bedingt durch die rasche Erstarrung des flüssigen Metalls im Stranggußverfahren. Verglichen mit dem früheren Kokillenguß liegt beim Strangguß besonders bei den Elementen Fe, Mn, Cr,

⁶ C.E. RANSLEY und D.E.J. TALBOT, Brittleness of Aluminium Alloys by Sodium, *J. Inst. Metals* 88 (1959/60) 150.

⁷ H. GRAVEMANN, Ein Verfahren zur Ermittlung der Warmverformbarkeit von AlMg-Legierungen, *Z. Metallkde.* 52 (1961) Nr. 10 S. 611-4.

- a) Konzentrationsverteilung von Mg und Fe in AlMg₃-Strangguß (Gußzustand)



- b) Konzentrationsverteilung von Mg und Fe am selben Barrenabschnitt wie in Abb. 6a, jedoch nach erfolgter Glühung bei 530°C/15 Std.

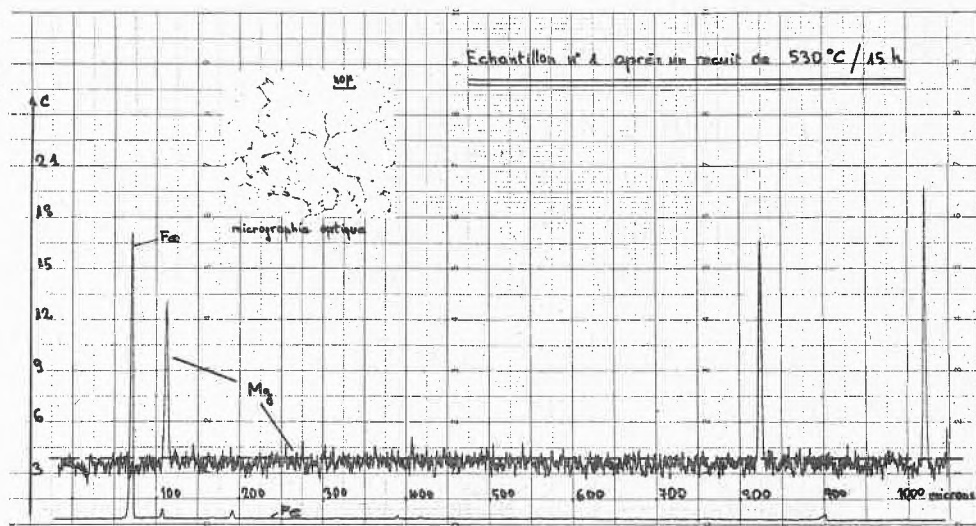


Abb. 6. Untersuchungen mit Elektronensonde

aber auch bei Cu, Mg u. a. eine viel größere Übersättigung im Mischkristall vor, als es dem Zustandsdiagramm nach zu erwarten wäre. Man beobachtet eine starke Kristallit (Korn-)seigerung sowie als Folge von umgekehrter Blockseigerung auch eine stark unterschiedliche Verteilung der Restschmelze an den Korngrenzen.

Dank den hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten des Stranggusses sind die Korn- bzw. Zellgrößen der Gußbarren meist vergleichsweise fein (etwa 20–70 μ). Dies begünstigt den Konzentrationsausgleich innerhalb der Mischkristalle durch kurze Diffusionswege (Abb. 6).

Im Verlauf der Barrenhochglühung laufen eine Reihe von Vorgängen im Gefüge ab, welche wie folgt klassifiziert werden können⁸:

- Ausgleich der Kornseigerung im Mischkristall
- Koagulieren feiner Ausscheidungen zu größeren Partikeln
- Auflösung von Ausscheidungen (sogenannte Homogenisierung)

⁸ D. ALTENPOHL, Verfeinerte Untersuchungen am Gußgefüge, Z. Metallkde. 56 (1965) Nr. 10, S. 653–63.

- d) Auftreten neuer Ausscheidungen aus dem Mischkristall

Praktisch erfolgen die Barrenhochglühungen meist im Bereich zwischen 500 und 620°C, wobei in letzter Zeit besonders die Bedeutung der oberen Temperaturbereiche für die Ausscheidungsvorgänge von Fe und Mn z. B. im Reinaluminium und in AlMn-Legierungen erkannt wurde.

Die Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten beim Glühen sind außerdem von wesentlichem Einfluß, da Ausscheidungs- und Homogenisierungsvorgänge bereits ab etwa 400°C auftreten und offenbar submikroskopische Gefüge-Umlagerungen schon in noch niedrigeren Temperaturbereichen eintreten.

Die vorliegenden Ausführungen geben einen Überblick über die Möglichkeiten, die den Aluminiumherstellern heute zur Verfügung stehen, um die Qualität des Metalles zu verbessern.

Während große Fortschritte besonders seit Ende des Zweiten Weltkrieges gemacht wurden, sind diese im Hinblick auf das rasche Hineinwachsen des Aluminiums in den Kreis der überlieferten Gebrauchsmetalle in vielen Punkten noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Die Anwendung und Bedeutung von synthetischen Carotinoiden in der Lebens- und Futtermittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie*

Von U. MANZ

Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The carotenoids, over 100 of which are known, are naturally occurring substances. Some of them have biological activity as provitamin A.

Many have been synthesised and four, namely β -carotene, β -apo-8'-carotenal (C_{30}), β -apo-8'-carotenoic acid (C_{30}) ethyl ester, and canthaxanthin are becoming of commercial importance for colouring foods and pharmaceutical products, and particularly as additives in feedstuffs, mainly for the pigmentation of the egg yolk and broiler as well as for plumage.

This article describes the application of these commercially available carotenoids and the reasons for developing marketable forms responding to special requirements.

Einleitung

Unsere Nahrungsmittel besitzen eine mehr oder weniger ausgeprägte Farbe, an die sich der Mensch gewöhnt hat. Die Natur stattet ihre Produkte mit komplizierten Farbstoffen aus, die infolge der Zubereitung und Lagerhaltung der Nahrung teils verblassen, teils ganz zerstört werden können. Von dem gewohnten Aussehen abweichende Farbeindrücke werden vielfach mit einem Verderb des Nahrungsmittels in Zusammenhang gebracht. Es ist daher verständlich, daß man sich, seitdem es eine Lebensmitteltechnologie gibt, d. h. seitdem es eine Industrie gibt, die sich mit der industriellen Verarbeitung, mit längerer Lagerhaltung und der Zubereitung von Nahrungsmitteln befaßt, mit der Färbung von Lebensmitteln beschäftigt. Teils ist man bestrebt, die Ursprungsfarbe des verarbeiteten Lebensmittels wiederherzustellen, um dem Produkt eine bessere Verkaufschance einzuräumen, teils strebt man an, naturbedingte, farbtönmäßige Schwankungen auszugleichen. Waren es früher meist färbende Gewürze, wie z. B. Safran, Kurkuma, auch Ringelblumenblätter (Marigold) usw., d. h. sogenannte Farbdrogen, die zum Färben von Lebensmitteln dienten, so erweiterte sich die Farbpalette mit dem Aufkommen der Teerfarbstoffe. In der Schweiz sind zur Zeit 12 künstliche Lebensmittelfarbstoffe zugelassen. In einer kürzlich von der Weltgesundheitsorganisation und der FAO publizierten Liste werden von total 164 Lebensmittelfarben nur drei künstliche Farbstoffe bei

Einnahme von maximal 1,5 bis 7,5 mg/kg Körpergewicht/Tag als unbedenklich betrachtet^{1a}.

Eine besondere Stellung nehmen nun die Naturfarbstoffe als reine Substanzen oder in Form der erwähnten Farbdrogen ein. Unter diesen Naturfarbstoffen stellen die Carotinoide eine wesentliche Gruppe dar. Sie sind vielfach, zusammen mit Chlorophyll, auch in grünen Pflanzenteilen anzutreffen und bewirken die gelben bis roten Farbtöne vieler Nahrungsmittel. Bei der Isolierung dieser Farbstoffe aus Naturprodukten werden mitunter stark im Farbton schwankende und meist unreine Produkte erhalten. Erst durch die (auch industriell durchführbare) Synthese war es möglich, reinste und in ihren Eigenschaften, wie Färbevermögen, Gehalt an Farbstoffen, standardisierte Präparate zu erhalten.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das β -Carotin, das seit 1956 industriell hergestellt wird². Der β -Carotin-Synthese folgte die technische Herstellung anderer Carotinoide, wie β -Apo-8'-carotinal (C_{30})³, β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})äthylester⁴ und Canthaxanthin⁵. Diese Carotinoide werden von der WHO/FAO ebenfalls als unbedenklich betrachtet^{1b}.

Lebensmittel

Carotinoide sind mehrfach ungesättigte Verbindungen, welche in reinem, d. h. kristallisiertem Zustande äußerst empfindlich gegen Oxydation durch den Luftsauerstoff sowie gegen Wärme sind. Sie werden daher stets unter einem inerten Gas und kühl gelagert. Da die Carotinoide fettlöslich sind, begann deren Verwendung naturgemäß in der fettverarbeitenden Industrie.

Für die Lebensmittelindustrie wären die reinen Substanzen schwierig zu handhaben. Auch ihre begrenzte Löslichkeit und die langsame Lösungsgeschwindigkeit in

¹ a) World Health Organisation, Technical Report Series No. 309, *Eighth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, Geneva 1965. – b) World Health Organisation, Technical Report Series, *Tenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, im Druck.

² O. ISLER et al., *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 249.

³ R. RÜEGG et al., *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 854.

⁴ O. ISLER et al., *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 864.

⁵ O. ISLER und P. SCHUDEL, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 54.

* Eingegangen am 1. April 1967

Zusammenstellung einiger Daten von Carotinoiden für die Lebensmittelfärbung

	β -Carotin	β -Apo-8'-carotinal (C_{30})	β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})äthylester	Canthaxanthin
Summenformel:	$C_{40}H_{56}$	$C_{30}H_{40}O$	$C_{32}H_{44}O_2$	$C_{40}H_{52}O_2$
Molekulargewicht:	536,89	416,65	460,70	564,86
Vorkommen	Karotten ⁶ Palmöl ⁷ Milchprodukte grüne Pflanzen	Gemüse ⁸ Gras ^{8,9} Citrusfrüchte ^{8,10} Leber ⁸	Mais ¹¹	Crustaceen ¹² Fische ¹³ Organe des Flamingos ^{14,15} Gefieder verschiedener Vögel ^{16,17,18} Pilze ¹⁹ , Algen ²⁰
Biologische Aktivität *				
1 g enthält Einheiten Provitamin A	1,6 Millionen ^{21,22}	1,2 Millionen ^{23,24}	0,4 Millionen ²⁵	keine
Schmelzpunkt *	176–182 °C	136–140 °C	134–138 °C	etwa 210 °C
Spektrophotometrische Daten *				
$\lambda_{\max}$ (in Cyclohexan)	455–456 m μ	460–462 m μ	448–450 m μ	468–472 m μ
$E_1^{1\%}$ (in Cyclohexan), reine Carotinoide	2500	2640	2550	2200
Anforderung für Handelsware	≥ 2400	≥ 2530	≥ 2440	≥ 2110
Farbe in Öllösung (je nach Konzentration)	gelb bis orange	orange bis orange-rot	gelb bis orange	rötlich
Löslichkeit * (g/100 ml Lösung, RT)				
Fette, Öle	0,05–0,08	0,7–1,5	etwa 0,7	etwa 0,005
Orangenöl	0,5–1,0	etwa 1,8		
Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Glycerin	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Äthanol	unter 0,01	etwa 0,1	unter 0,1	unter 0,01
Methanol	unter 0,01	unter 0,1	etwa 0,5	unter 0,01
Cyclohexan	etwa 0,1	etwa 0,8	„ 2	unter 0,01
Petroläther	„ 0,1	„ 0,4	„ 0,7	unter 0,01
Äther	„ 0,1	„ 1,5	„ 2,5	etwa 0,03
Methylenchlorid	„ 0,5	„ 25	„ 25	„ 3
Benzol	„ 2	„ 12	„ 16	„ 0,2
Chloroform	„ 3	„ 20	„ 30	„ 10
Aceton	„ 0,1	„ 1,8	„ 1,2	„ 0,03
Schwefelkohlenstoff	„ 0,5		„ 15	„ 0,4

* Die Carotinoide können in Lösung beim Erwärmen und Stehenlassen in ein Isomerengemisch mit der *trans*-Verbindung als Hauptbestandteil übergehen. *cis*-Isomeren unterscheiden sich von der *trans*-Form nicht nur in ihren Absorptionskurven im sichtbaren und im infraroten Bereich, sondern auch in Schmelzpunkt und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie im chromatographischen Verhalten auf Säule und Platte. Überdies besitzen die *cis*-Formen der biologisch wirksamen Carotinoide verminderte Provitamin-A-Aktivität.

Fetten und Ölen stehen einer allgemeinen Verwendung entgegen. Es war daher notwendig, leicht zu verarbeitende Gebrauchsformen herzustellen.

Reines β -Carotin wird z.B. zusammen mit einem Speiseöl unter Stickstoffatmosphäre in einer Kolloidmühle bis auf eine Partikelgröße von 2 bis 5 μ feinst vermahlen. Die auf diese Weise erhaltenen Suspensionen, die aus Gründen einfacher Handhabung praktischerweise 20 oder 30% β -Carotin enthalten, gewährleisten eine schnelle Auflösung der Kristalle, wobei auch das die

Kristalle umhüllende Öl einen genügenden Oxydationsschutz bewirkt²⁶. Für die Färbung von Ölen, Fetten, Margarine usw. wird die benötigte Menge Suspension mit einem Teil des zu färbenden Produktes leicht erwärmt, bis sich alle Kristalle gelöst haben, worauf diese ölige Farbstammlösung dem ganzen Ansatz zugegeben wird. Die Färbekraft des in Fett oder Öl gelösten β -Carotins ist sehr groß. Für 1 kg Margarine genügen 4 bis 5 mg reines β -Carotin, um diesem Produkt eine butterähnliche, gelbe Farbe zu verleihen.

⁶ P. KARRER und O. WALKER, *Helv. Chim. Acta* 16 (1933) 641.

⁷ R. KUHN und E. LEDERER, *Z. Physiol. Chem.* 200 (1931) 246.

⁸ A. WINTERSTEIN, A. STUDER und R. RÜEGG, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2951.

⁹ H. THOMMEN und O. WISS, *Z. Ernährungswiss. Suppl.* 3 (1963) 18.

¹⁰ H. THOMMEN, *Naturwiss.* 49 (1962) 517.

¹¹ J. BARAUD *et al.*, *C. R. Acad. Sci.* 206 (1965) 7045.

¹² H. THOMMEN und H. WACKERNAGEL, *Naturwiss.* 51 (1964) 87.

¹³ H. THOMMEN und U. GLOOR, *Naturwiss.* 52 (1965) 161.

¹⁴ H. THOMMEN, *Biochim. Biophys. Acta* 69 (1963) 387.

¹⁵ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 6 (1962) 1.

¹⁶ O. VOELKER, *Naturwiss.* 48 (1961) 581.

¹⁷ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 5 (1962) 31.

¹⁸ D. L. FOX, *Comp. Biochem. Physiol.* 6 (1962) 305.

¹⁹ F. HAXO, *Botan. Gaz.* 112 (1950) 228.

²⁰ F. C. CZYGAN, *Experientia* 20 (1964) 573.

²¹ T. MEAD, S. UNDERHILL und K. COWARD, *Biochem. J.* 33 (1939) 589.

²² W. MARUSICH, E. DE RITTER und J. C. BAUERNFEIND, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 34 (1957) 217.

²³ W. MARUSICH *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* 8 (1960) 390.

²⁴ J. TIEWS, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 235.

²⁵ O. WISS und H. THOMMEN, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 179.

²⁶ J. C. BAUERNFEIND, E. G. SMITH und R. H. BUNNELL, *Food Technol.* 12 (1958) 527.

In der Natur befinden sich die Carotinoide nicht nur in fetthaltigen Lebensmitteln, wie z.B. Milch, Palmöl usw. Der größte Teil der Carotinoide liegt in feinsten Verteilung in wässriger Phase vor. Vermutlich sind sie in den Pflanzen komplex an Proteine oder auch an Kohlehydrate gebunden^{27, 28, 29}. Als derartige Pigmente können die sonst fettlöslichen Verbindungen auch wässrige Systeme anfärben, wobei sie außerdem eine außergewöhnliche Stabilität aufweisen (z.B. Tomaten, Orangen usw.). Es lag daher nahe, die synthetisch gewonnenen Carotinoide nicht nur für die Färbung fetthaltiger Lebensmittel einzusetzen, sondern auch Gebrauchsformen für das große Gebiet der wasserhaltigen Nahrungs- und Genußmittel (besonders der Getränke) zu schaffen.

Änderungen am Carotinoidmolekül durch Einführung hydrophiler Gruppen waren von vornherein ausgeschlossen, da die resultierenden Verbindungen nicht mehr als natürliche Farbstoffe anerkannt würden. Der von der Natur gezeigte Weg, die Carotinoide in wässrigen Systemen feinst zu verteilen, führte zur Entwicklung «wasserlöslicher» Carotinoidpräparate.

Erste Versuche, die Carotinoide in einem wasserlöslichen, organischen Lösungsmittel (Alkohol, Aceton usw.) zu lösen, die Lösung mit Wasser zu verdünnen, um das Carotinoid feinst auszufällen und anschließend das organische Lösungsmittel abzdampfen, führten nur zu wässrigen Suspensionen von sehr niedriger Konzentration^{30, 31}.

Einen Fortschritt brachte die Erkenntnis, daß ein mit einem Carotinoid übersättigtes Öl, das schnell in eine Gelatine-, Gummi-arabicum- oder Dextrin-Lösung homogenisiert wird, die Kristallisationstendenz der Carotinoide sehr stark herabsetzt. Diese Öl-Gelatine-Emulsionen konnten durch geeignete Trocknungsverfahren (Versprühen) in Pulver, bestehend aus kleinen Kügelchen, den sogenannten «Beadlets», übergeführt werden. Wird dieses Pulver im Wasser gelöst, so bildet sich eine feine Emulsion der gefärbten Öltröpfchen³². Auch dieses Verfahren war unbefriedigend, konnten doch nur Präparate mit maximal 3 bis 5% Carotinoidgehalt erreicht werden.

Eine weitere Verbesserung wurde durch Lösen des Carotinoides in heißem Chloroform (Chloroform ist für Carotinoide ein sehr gutes Lösungsmittel) und Homogenisierung in eine Gelatine-Zucker-Lösung erreicht. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird die wässrige Emulsion durch Versprühen in ein frei fließendes Trockenpulver übergeführt. In diesen Präparaten liegt das Carotinoid in kleinsten Kristallen vor. Beim Auflösen der Pulver in Wasser verteilen sich diese Kristalle

und verleihen dem wässrigen System, je nach der Art des Carotinoides, eine gelb-orange bis rot-orange Färbung. Erst diese Methode ermöglichte die Herstellung von Färbepreparaten, mit einem Gehalt über 3 bis 5%. Diese Präparate eigneten sich gut für die Färbung von z.B. Eiscreme, Puddingpulvern u. dgl. Bei der Färbung von Getränken hingegen, die teils im Durchlicht oder Auflicht betrachtet werden, machte sich ein unerwünschter Farbtonwechsel bemerkbar. Im Auflicht erscheinen solche Lösungen satt gelblich, im Durchlicht erscheint die Farbe blaß rot-violett. Durch Zusatz von Ascorbylpalmitat, dem Palmitinsäureester der L-Ascorbinsäure (Vitamin C), der neben seiner emulgierenden auch anti-oxydative Eigenschaften besitzt, konnte diese unerwünschte Erscheinung vermieden werden³³. Beim Lösen in Wasser entsteht ein Sol mit Schutzkolloid (Gelatine), durch dessen Hydratationshülle und Ladung die Kolloidpartikel vor einer Flockung geschützt werden. Der so erhaltene hohe Dispersionsgrad der Carotinoide ergibt eine starke und satte Farbintensität sowie auch eine homogene und, dank dem Schutzkolloid, physikalisch stabile Verteilung in wässrigen Lösungen.

Ausgezeichnet ist die chemische Stabilität in wässrigen Lösungen, wenn dieselben unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden. Für die Fruchtsaftindustrie besitzen daher diese «wasserlöslichen» Carotinoidpräparate ihre größte Bedeutung. Bei kohlensäurehaltigen Fruchtsaftgetränken, wie z.B. Orangensaft-Tafelgetränken, bleibt die durch Carotinoide erzielte Färbung selbst unter Einwirkung von direktem Sonnenlicht monatelang praktisch unverändert. Im Gegensatz zu den Azofarbstoffen sind die Carotinoide in Gegenwart von Ascorbinsäure stabil. Sie werden zudem durch die Ascorbinsäure, deren Beigabe eine bessere Beständigkeit der Aromastoffe gewährt, zusätzlich stabilisiert. Die Azofarbstoffe bleichen hingegen in Gegenwart von Vitamin C unter gleichzeitigem Abbau der Ascorbinsäure aus³⁴.

Am Beispiel der Färbung eines kohlensäurehaltigen Orangensaftgetränkes möge die Anwendung dieser wasserlöslichen Carotinoidpräparate erläutert werden³⁵.

Unter Fabrikationsbedingungen wurden 1000 Liter Orangensaftgetränk mit einer Mischung von β -Carotin und Canthaxanthin gefärbt. 12 kg Orangensaftkonzentrat wurden mit 100 Liter Zuckerlösung (65%), 4 Liter Citronensäurelösung (50%) und 35 g Ascorbinsäure gut gemischt. 1,0 g β -Carotin und 1,0 g Canthaxanthin, in Form von je 10 g der 10prozentigen wasserlöslichen Präparate, wurden in 200 ml Wasser gelöst und in die Orangensaftkonzentrat-Zuckerlösung eingerührt. Mit Hilfe eines Druckhomogenisators wurde die Mischung innig homogenisiert und anschließend 30 Minuten bei 60°C pasteurisiert und entlüftet. Je 114 ml dieses gefärbten Orangensirupes wurden in 1-Liter-Flaschen mit

²⁷ W. MENKE, *Naturwiss.* 28 (1940) 31.

²⁸ E. L. SMITH, *J. Gen. Physiol.* 24 (1940) 565.

²⁹ T. E. WEIER, *Amer. J. Botany* 29 (1942) 35.

³⁰ H. D. EATON *et al.*, *J. Dairy Sci.* 34 (1951) 1073.

³¹ E. L. SEXTON, J. W. MEHL und H. J. DEUEL, *Arch. Biochem.* 14 (1947) 361.

³² R. H. BUNNELL, W. DRISCOLL und J. C. BAUERNFEIND, *Food Technol.* 12 (1958) 536.

³³ H. KLÄUI, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 390.

³⁴ H. LÜCK, *Z. Lebensm. Forsch.* 126 (1965) 193.

³⁵ H. KLÄUI und U. MANZ, *Beverages* 8 (1967) Nr. 1, S. 16.

Bügelverschluß gegeben und die Flaschen mit kaltem, kohlenensäurehaltigem Mineralwasser aufgefüllt. Die verschlossenen Flaschen wurden mechanisch mehrmals gestürzt, um den Orangensirup vollständig im Wasser zu verteilen. Ein Liter Getränk enthielt somit 1,0 mg reines β -Carotin und 1,0 mg reines Canthaxanthin.

Zur Stabilitätsuntersuchung wurden einige Flaschen dieses Getränkes während längerer Zeit teils dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, teils im diffusen Tageslicht und teils im Dunkeln aufbewahrt. Als Referenzmuster dienten Orangensaftgetränke, hergestellt aus denselben Rohstoffen, die jedoch mit der üblichen Menge eines Gemisches der Lebensmittelfarbstoffe Tartrazin (C. I. [56] 19140) und Sunset Yellow FCF (C. I. [56] 15985) gefärbt worden waren.

Mit 1 mg reinem β -Carotin wird die gleiche Färbung erzielt wie mit 7,5 mg eines Gemisches von Tartrazin und Sunset Yellow (2:1). Analog entspricht 1 mg Canthaxanthin in seiner Färbekraft 5,5 mg Sunset Yellow-Amaranth (4:1).

Die Abnahme der Farbintensitäten der verschiedenartig gefärbten Getränke nach einer bestimmten Lagerzeit sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Farbstabilität von Orangensaftgetränken, gefärbt mit Carotinoiden bzw. mit Azofarbstoffen

Lagerbedingungen		Verlust der Farbe in %	
		Getränke mit Carotinoiden	Getränke mit Azofarbstoffen
Sonnenlicht:	14 Tage	15	100
	6 Monate	22	100
Diffuses Tageslicht:	14 Tage	5	22
	6 Monate	12	60
Dunkelkammer:	14 Tage	0	0
	6 Monate	5	5

Die Analysen der im Sonnenlicht gelagerten Getränke ergaben folgenden β -Carotin-Gehalt:

Stabilität von zugesetztem β -Carotin in Orangensaftgetränken

		Zugesetztes β -Carotin	
		Gehalt mg/Liter	Verlust %
Anfangsgehalt		1,01	
Direktes Sonnenlicht:	1. Monat	0,94	6
	3. Monat	0,94	6
	6. Monat	0,90	10

Die unterschiedlichen Abnahmen nach sechs Monaten einerseits des Carotinoidgehaltes (Verlust 10%) und andererseits der Farbintensität (Verlust 22%) stehen im Zusammenhang mit der Kristallisationstendenz der kolloidal verteilten Carotinoidpigmente. Ohne daß ein Carotinoidverlust stattfindet, können sich die kolloidalen Carotinoidpartikel in der wäßrigen Lösung agglomieren,

was einen merkbaren Abfall in der Farbintensität zur Folge hat.

Im Extremfall kann die Farbe einer Lösung, im Falle von β -Carotin, von Gelb-Orange nach Rot-Orange umschlagen, im Durchlicht den vorher erwähnten rotvioletten Farbton erhalten und, als Folge der bereits genannten Zusammenballung, allmählich verblassen.

Die Gegenwart organischer, wassermischbarer Lösungsmittel, wie z.B. Äthylalkohol, fördert diesen Kristallisationsvorgang. Die Verwendung der beschriebenen Farbstoffpräparate ist daher für die Färbung alkoholischer Getränke ungeeignet.

Die wasserlöslichen Carotinoidpräparate können nicht nur zur Färbung von Fruchtsaftgetränken verwendet werden, sie eignen sich auch vorzüglich zur Färbung von

- Zuckerwaren, wie Hart- und Weichbonbons, Zucker-
guß, Zuckerwatte, Fondant-Füllungen, Konfitüren,
Gelee-Bonbons, Gelatine-Dessert, Kuchenmischungen,
Puddingpulvern,
- Früchtekonserven, kandierten Früchten,
- Joghurt, Käse und Schmelzkäse,
- Suppenpulvern,
- Lachsersatz, Garnelen,
- Kaugummi.

Auch die eingangs erwähnten, fettlöslichen Carotinoid-suspensionen werden nicht nur zur Färbung von Margarine und Speisefetten verwendet, sie haben auch Anwendung gefunden in der Herstellung von

- panierten Fischstücken, Geflügelstücken, gerösteten
Zwiebelringen,
- Pommes chips, Pommes frites (tiefgekühlt),
- Popcorn,
- Salatsaucen.

Pharmazeutische Produkte

Die Färbung von Arzneimitteln und kosmetischen Erzeugnissen hat, wie bei Lebensmitteln, den Zweck, die Produkte ansprechend und appetitlich zu gestalten. Außerdem können folgende Punkte für eine Färbung maßgebend sein:

1. Kennzeichnung des Präparates
2. Einheitliche Färbung von Tabletten, deren Rohstoffe unterschiedliche Färbungen aufweisen
3. Vermeidung von Verwechslungen beim Hersteller und beim Großverbraucher

Meist werden Tablettenkerne mit Zuckersirupen auf das doppelte Kerngewicht dragiert (100prozentige Dragierung), wenn wasserlösliche Azofarbstoffe verwendet werden. Die Deckkraft dieser Farbstoffe ist mäßig, so daß ohne die Auflage einer dickeren Zuckerschicht der Kern, vor allem wenn er farbig oder gesprenkelt ist, nicht «abgedeckt» werden kann. In vielen Fällen wird zuerst eine Weißdeckung des Kerns mit Talk und Stärke vorgenommen. Diese Weißdeckung deckt die Farbe des Kerns ab und bildet den Untergrund für die nachfol-

gende Farbdragierung, wobei nur durch das Auftragen zahlreicher Farbschichten homogen gefärbte Dragées erhalten werden³⁶.

Vereinfacht wird die Dragierung durch die Verwendung von ungelösten, im Zuckersirup suspendierten Pigmentfarben. Gleichmäßige Färbungen können wegen der erhöhten Deckkraft dieser Farbpigmente auch mit weniger dicken und schweren Zuckerschichten erreicht werden. Die Dragierzeiten können dadurch verkürzt, der Arbeitsaufwand herabgesetzt und die Materialkosten reduziert werden.

Die Carotinoidfarbstoffe stehen nun mit ihrer kolloidalen Verteilung als unlösliche feste Partikel submikroskopischer Größe zwischen den wasserlöslichen Farbstoffen und den Pigmenten. Sie haben eine gute Deckkraft, und die gewünschte Abdeckung des Dragée-Kernes kann schon mit einer 25prozentigen Dragierung erreicht werden^{37, 38, 39}.

Die Farbtöne der zur Zeit erhältlichen wasserlöslichen Carotinoidfarbstoffe gehen von Bläßgelb über Sattgelb, Gelborange, Rotorange und Rot bis zum tiefen Blutrot. Bedingt durch den kolloidalen Charakter dieser Farbstoffpräparate verändert sich je nach der Konzentration nicht nur die Farbsättigung, sondern auch die Farbnuance. β -Carotin z.B. erzeugt in geringer Konzentration gelbliche, in höherer Konzentration rot-oranger Färbungen. Die Lichtstabilität dieser Carotinoidfärbungen ist derjenigen der Azofarbstoffe ebenbürtig³⁷.

Weitere pharmazeutische Produkte, die sich mit Carotinoidfarbstoffen färben lassen, sind Gelatine-kapseln und Suppositorien.

Futtermittel

In den bisher erwähnten Anwendungsgebieten werden die Carotinoide den zu färbenden Produkten direkt zugesetzt. Im Gegensatz zur Lebensmittelfärbung wird bei den Futtermitteln keine Anfärbung des Futters vorgenommen. Die dem Futter zugesetzten Carotinoide werden vom Tier aufgenommen und wie die aus natürlichen Quellen stammenden Carotinoide im tierischen Organismus abgelagert.

A. Eidotterpigmentierung

Infolge der Umstellung in der modernen Geflügelindustrie, d. h. der veränderten Geflügelhaltung in Geflügelfarmen mit intensiver Stallhaltung und der Verfütterung von energiereichem, vorfabriziertem Mischfutter, stellt sich auch das Problem der Eidotterpigmentierung. Eine intensive, goldgelbe Dotterfarbe wird fast überall von Konsumenten und speziell von der eierverarbeitenden Industrie (Teigwaren, Mayonnaisen usw.) bevorzugt⁴⁰.

Die Gelbfärbung der Eidotter wird durch Carotinoide hervorgerufen⁴¹, die u. a. in Maiskörnern und jungen Futterpflanzen vorkommen und verfüttert werden. Das Huhn ist nicht befähigt, die im Eidotter auftretenden Farbstoffe selbst zu synthetisieren, und ist daher auf die Aufnahme dieser Farbpigmente über das Futter angewiesen. Die im Verdauungstrakt des Huhns resorbierten Carotinoide werden teilweise im Eidotter abgelagert. Die Produktion nährstoff- und energiereicherer Mischfütter fordert immer mehr rohfaser- und ballastarme Pigmentquellen an Stelle von Luzerne- und Grasmehl. Außerdem schwankt der Carotinoidgehalt dieser Farbquellen je nach Provenienz und nimmt während der Zubereitung und Lagerung stark ab. Gras verliert z.B. in Abhängigkeit vom Trocknungsvorgang 30 bis 90% der vorhandenen Carotinoide⁴². Auch bei der Grünfuttersilierung treten bereits sehr hohe Verluste (bis zu 100%) an den Carotinoiden des Einlagerungsgutes ein, die während der anschließenden Lagerung weitergehen und 6 bis 10% des Carotinoid-Restgehaltes pro Monat ausmachen. Verluste an pigmentierenden Carotinoiden im zubereiteten Mischfutter können nach dreimonatiger Lagerung bis 50% betragen⁴³.

Versuche mit Paprikapulver, in denen die Carotinoide Capsorubin und Capsanthin enthalten sind, sowie mit Extrakten aus Luzerne- und Algenmehlen (enthaltend die Carotinoide Lutein und Zeaxanthin), die dem Futter beigemischt werden, ergaben zum Teil nicht ansprechende Dotterfarben⁴⁴.

Es erschien daher wünschenswert, für die Eidotterpigmentierung Carotinoide in konzentrierter und standardisierter Qualität zur Verfügung zu stellen. Die Anforderungen an Haltbarkeit, gute Resorbierbarkeit, erwünschte Farbwirkung und gleichbleibende Qualität konnten mit synthetisch hergestellten Carotinoiden erfüllt werden. Vor allem haben sich dabei β -Apo-8'-carotinsäure (C_{30})äthylester, β -Apo-8'-carotinal und Canthaxanthin bewährt. β -Carotin besitzt dagegen keinen Einfluß auf die Dotterfarbe⁴⁴⁻⁶³.

⁴¹ A. D. GILLAM und I. M. HEILBRON, *Biochem. J.* 29 (1935) 1064.

⁴² A. ORTH und G. KOCH, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 363.

⁴³ CH. FÄSSLER, J. P. VUILLEUMIER und G. B. BRUBACHER, *Int. Z. Vitaminforsch.* 32 (1962) 454.

⁴⁴ B. CZERNICKI und H. WEISER, *Zbl. Veterinärmed.* 9 (1962) 899.

⁴⁵ J. C. BAERNFEIND, *Proceedings of the Texas Nutrition Conference* 1962, 110.

⁴⁶ W. BOGUTH und B. CZERNICKI, *Zbl. Veterinärmed.* 9 (1962) 779.

⁴⁷ R. H. BUNNELL, W. L. MARUSICH und J. C. BAERNFEIND, *Poultry Sci.* 41 (1962) 1109.

⁴⁸ J. EDMONDSON, *Poultry Farmer* 29 (1962) 40; *New Zealand J. Agric.* 104 (1962) 299.

⁴⁹ F. M. FARR, E. CASTRO und J. R. COUCH, *Poultry Sci.* 42 (1963) 1268.

⁵⁰ R. FERRANDO, *Rec. Méd. Vét.* 138 (1962) 547.

⁵¹ G. DEGROOTE, *Agric. Vet. Chem.* 5 (1964) 9; *Rev. Agric.* 16 (1963) 1491, 1617.

⁵² A. KIVIMÄE, V. HELLSTRÖM und B. ADALBERTH, *Arch. Geflügelkde.* 29 (1965) 26.

⁵³ W. L. MARUSICH, E. DE RITTER und J. C. BAERNFEIND, *Poultry Sci.* 39 (1960) 1338.

⁵⁴ S. POPPE, H. MOLDENHAUER und H. MEIER, *Arch. Geflügelzucht Kleintierkde.* 13 (1964) 251.

³⁶ K. MÜNDEL, *Pharm. Acta Helv.* 38 (1963) 65.

³⁷ H. KLÄUI, A. CAPEDE und K. MÜNDEL, *Pharm. Ind.* 25 (1963) 173.

³⁸ H. KLÄUI und K. MÜNDEL, *Pharm. Acta Helv.* 40 (1965) 153.

³⁹ L. MAGID, *Drug Cosmet. Ind.* 99 (1966) Nr. 5, S. 64, 66, 160.

⁴⁰ K. BRÄUNLICH, *Geflügelhof* 26 (1962) 448, 29 (1966) 446.

Die praktische Verwendbarkeit dieser Carotinoide in Futtermitteln konnte dadurch erreicht werden, daß spezielle Verbrauchsformen mit einem Carotinoidgehalt von 10% geschaffen worden sind. Analog den wasserlöslichen Carotinoidformen für die Lebensmittelfärbung wird das betreffende Carotinoid in einer wäßrigen Gelatinelösung feinst dispergiert und die Emulsion in Beadlets übergeführt. Diese Beadlets besitzen einen Durchmesser von 0,16 bis 0,4 mm und lassen sich infolge ihrer rauhen Oberfläche leicht in eine Futtermischung homogen einarbeiten, ohne daß bei der Lagerhaltung des losen Mischfutters eine Entmischung stattfindet. Dieser Durchmesser der Kügelchen wurde gewählt, um einerseits eine genügende Haltbarkeit des Carotinoidpulvers und andererseits eine genügend feine, homogene Verteilung der Farbpartikel im Futter zu gewährleisten.

Ein Zusatz von 1 bis 4 g β -Apo-8'-carotinsäureäthylester zu einer Tonne Alleinfutter von ungenügendem Carotinoidgehalt reicht im allgemeinen zur Erzielung einer befriedigenden Dotterfarbe aus. Die Aufnahme der Carotinoide durch die Legehennen (etwa 120 g Futter/Tag) ist sehr gleichmäßig. In dieser Futtermenge befinden sich z.B. rund 100 bis 300 Carotinoidteilchen, entsprechend 60000 bis 100000 Teilchen je Gramm eines Pulvers mit 10prozentigem Carotinoidgehalt.

Mit β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester lassen sich bei Verwendung eines pigmentarmen Mischfutters in den wirtschaftlich anwendbaren Grenzen die gleichen goldgelben Dotterfarben erzielen wie bei Verfütterung von Mais, Luzerne und Grünmehlen. Die damit erreichbaren Farbtöne entsprechen aber nicht immer den Verbraucherwünschen in allen Ländern. Vielfach wird eine orange-rote Dotterfarbe gewünscht.

Um mit β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester eine visuell feststellbare Farbverschiebung nach Rot zu erreichen, müssen die verabreichten Dosen in logarithmischer Dosierungsreihe angewendet werden. Solche Zusätze sind unwirtschaftlich und belasten allzu sehr die Futterpreise. So müßten z.B. bei einem normal pigmentierten Geflügelfutter mit hoher Gelbintensität 7 bis 10 mg β -Apo-8'-carotinsäureäthylester/kg verfüttert werden. Die gleiche Dotterfarbe läßt sich aber auch durch 1 bis 2 mg Canthaxanthin erreichen. Bei pigment-

ärmeren Futtermischungen muß die fehlende Gelbintensität erst durch β -Apo-8'-carotinal oder β -Apo-8'-carotinsäureäthylester erhöht werden, bevor die gewünschte Rotverschiebung durch einen geringen Canthaxanthinzusatz erfolgen kann. Die alleinige Zugabe roter Carotinoide, wie Canthaxanthin, Capsorubin, Capsanthin, ergibt Eidotter, die unnatürlich rosa aussehen.

In langjährigen Versuchen hat sich für schweizerische Verhältnisse die Kombination von β -Apo-8'-carotinsäureäthylester und Canthaxanthin im Verhältnis 1:1 als sehr zweckmäßig erwiesen. Je nach Pigmentgehalt des Basisfutters können die Kombinationsverhältnisse variiert und somit jede vom Verbraucher gewünschte Dotterfärbung erzielt werden.

β -Apo-8'-carotinal und β -Apo-8'-carotinsäureäthylester besitzen neben ihren Eidotterpigmentierungsvermögen zudem Provitamin-A-Wirksamkeit. In der Dünndarmschleimhaut des Tieres werden diese Provitamine zum Teil in Vitamin A umgewandelt. Die Legehennen benötigt einen Teil des gebildeten Vitamins A für den Eigenverbrauch und deponiert den Überschuß, zusammen mit einem Teil der unveränderten Carotinoide, im Eidotter. Vitamin-A-Mangel führt bei der Legehennen zur Herabsetzung der Legetätigkeit. Vitamin-A-Mangel im Ei führt zu größerer Sterblichkeit der Küken, die gleich nach dem Ausschlüpfen einen besonders hohen Vitamin-A-Bedarf haben^{64, 65}. Es spielt dabei keine Rolle, ob die Vitamin-A-Versorgung in Form von Vitamin A oder Carotinoiden mit Provitamin-A-Wirksamkeit erfolgt.

B. Broiler-Pigmentierung

Die durch das Geflügel aufgenommenen Carotinoide werden, außer im Eidotter, besonders auch im Fettgewebe der Läufe und der Haut abgelagert. Für die intensive Haltung junger Masthähnchen eignen sich nur energiereiche Mischfutter, bei denen die natürlichen Pigmentträger nicht ausreichend berücksichtigt werden können. Pigmentarm ernährte Tiere haben blasse Haut und helle Läufe. Den mangelnden Carotinoidgehalt des Grundfutters können auch hier stabilisierte Carotinoide, die dem Mischfutter zugesetzt werden, ausgleichen⁶⁶⁻⁷².

C. Fischpigmentierung

Das Fleisch bestimmter Fischarten, die in Wildgewässern aufwachsen und carotinoidhaltiges Futter (Crusta-

⁵⁵ F. W. QUACKENBUSH et al., *J. Ass. Offic. Agric. Chem.* 48 (1965) 1241.

⁵⁶ W. RAUCH, *Arch. Geflügelkde.* 24 (1960) 417, 29 (1965) Nr. 1, S. 1; *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 300.

⁵⁷ M. K. SOLIMAN, *Zbl. Veterinärmed.* 11 A (1964) 517.

⁵⁸ P. STEINEGGER, M. MENZI und R. BERGER, *Geflügelhof* 19 (1956) 215.

⁵⁹ P. STEINEGGER, K. STREIFF und P. ZELLER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 48 (1957) 445.

⁶⁰ P. STEINEGGER und G. ZANETTI, *Arch. Geflügelkde.* 21 (1957) 236, 23 (1959) 166.

⁶¹ K. STREIFF, *Geflügelhof* 24 (1961) 645.

⁶² J. TIEWS, *Z. Tierphysiol. Tierernährung Futtermittelkde.* 17 (1962) 302.

⁶³ A. G. TELLO und R. V. URBINO, *Rev. Fac. Med. Vet. Lima* 16-17 (1961/62) 79.

⁶⁴ R. L. SQUIBB und H. VEROS, *Poultry Sci.* 38 (1959) 1249.

⁶⁵ E. E. V. KOETSVELD, *Wiss. Veröff. dtsh. Ges. Ernährung* 9 (1963) 194.

⁶⁶ J. C. BAUERNFEIND, *Feedstuffs* 34 (1962) 30.

⁶⁷ A. A. CAMP, C. R. CREGER und J. R. COUCH, *Poultry Sci.* 42 (1963) 1258.

⁶⁸ G. F. COMBS und J. L. NICHOLSON, *Feedstuffs* 35 (1963) Nr. 1, S. 36, 46.

⁶⁹ J. R. COUCH, *Feed Age* 12 (1962) Nr. 4, S. 47.

⁷⁰ M. GAZO und A. SPRONC, *Agr. Vet. Chem.* 5 (1964) 152.

⁷¹ W. L. MARUSICH und L. D. MATTERSON, *Feedstuffs* 34 (1962) Nr. 29, S. 70.

⁷² L. D. MATTERSON, W. P. PUDEKIEWICZ und L. M. POTTER, *Poultry Sci.* 41 (1962) 1664.

ceen, Algen) aufnehmen, ist rötlich gefärbt⁷³. Zuchtfische, wie z. B. Forellen, erhalten gewöhnlich ein carotinoidarmes Trockenfutter, das ein sehr helles Fleisch ergibt. Zusätze von stabilisiertem Canthaxanthin zum Trockenfutter verleihen den Zuchtforellen eine lachsartige Färbung, die kaum von derjenigen des Fleisches von in freien Gewässern lebenden Fischen zu unterscheiden ist⁷⁴.

D. Pigmentierung des Gefieders von Vögeln

Interesshalber sei an dieser Stelle noch ein Gebiet für den Einsatz von Carotinoiden aufgeführt, das sehr eindrucklich erscheint, praktisch aber von untergeordneter Bedeutung ist.

Eines der Charakteristika der Vögel, die den Menschen von jeher fasziniert hat, ist das in allen Nuancen der Farbskala gefärbte Gefieder. Die meisten gelben, orangen und roten Farben beruhen auf Carotinoiden, die wiederum durch das Futter aufgenommen werden müssen, da das Tier diese Farbpigmente selbst nicht synthetisieren, sondern nur umbauen kann⁷⁵.

Die Carotinoide Astaxanthin, Rhodoxanthin und Canthaxanthin, alles Keto-Derivate des β -Carotins, sind für die rote Gefiederfarbe verantwortlich. Diese Pigmente vermögen, gegebenenfalls in Verbindung mit anderen Faktoren, die mannigfaltigsten Farbtöne von Orange über Rot, Purpur bis Violett und sogar Blau zu erzeugen.

Vögel, die vor allem rote Farben tragen, verlieren, wenn sie aus ihrem naturgegebenen Lebensraum herausgenommen werden, nach der ersten Mauser in Gefangenschaft ihr rotes Farbkleid. Die nach der Mauser nachwachsenden Federn sind vielfach grau, braun oder gelbgrün.

Es konnte nachgewiesen werden, daß Canthaxanthin, allein oder in Verbindung mit den anderen beiden genannten Carotinoiden, verantwortlich ist für die rote Farbe des Flamingo (*Phoenicopterus ruber*)⁷⁶, des Roten Kardinals (*Richmondia cardinalis*), des Quesals (*Pharomachrus mocino*), des Rosenlöfflers (*Ajaja ajaja*), des roten Sichlers (*Guara rubra*)⁷⁷, des Kapuzenzeisigs (*Spinus cucullatus*) und des Roten Kanarienvogels⁷⁸.

Freilebende Flamingos z. B. ernähren sich u. a. von Algen und Crustaceen, die Canthaxanthin enthalten^{12, 20}. Meist fehlt diese natürliche Carotinoidquelle bei Tieren in Gefangenschaft, wobei die rosa Farbe des Gefieders verblaßt. Fütterungsversuche mit stabilisiertem Can-

thaxanthin führten zu einem vollen Erfolg. Nach der Mauser entsprach das Gefieder dieser Vögel desjenigen wilder Artgenossen. Dadurch wurde nicht nur das Aussehen der Vögel verbessert, sondern auch die Paarungsfreudigkeit gesteigert und damit die Nachwuchsfrage erfreulicherweise gelöst⁷⁹.

Andererseits lassen sich die drei erwähnten, rotpigmentierenden Carotinoide in der natürlichen Nahrung bei den übrigen Arten dieser roten Vögel – zu denen u. a. auch Birkenzeisig, Bluthänfling, Hakengimpel, Karmingimpel und Kreuzschnabel gezählt werden können⁸⁰ – nicht nachweisen; jedenfalls sind sie darin nicht in den Mengen enthalten, die die Rotfärbung der Federn hervorbringen könnten.

Unter natürlichen Lebensbedingungen nehmen diese genannten Vogelarten hauptsächlich gelbe Carotinoide (β -Carotin, Zeaxanthin, Lutein) auf. Der Birkenzeisig und der Kreuzschnabel z. B. sind demnach in der Lage, gelbe Carotinoide, speziell Lutein, über eine Zwischenstufe in rote Pigmente umzuwandeln, sofern sie unter günstigen Lebensbedingungen gehalten werden^{77, 81}. Gefangengehaltene Tiere mit geringer Bewegungsfreiheit – und daher vermindertem Stoffwechsel – besitzen nicht mehr die Möglichkeit, die gelben Carotinoide in rote umzubauen, und verlieren demzufolge ihr rot pigmentiertes Gefieder. Verfüttert man nun an Vögel in Gefangenschaft, die ihr rotes Farbkleid verloren haben, direkt rot pigmentierende Carotinoide (z. B. Canthaxanthin), reagieren sie nach der folgenden Mauser in eindrucksvoller Weise mit einer intensiven Rotfärbung^{77, 82–88}. Dieselbe kann in einzelnen Fällen je nach der Menge des zugesetzten Carotinoides zu einer Färbung führen, die jene des Wildvogels sogar noch übertrifft. Dem Vogel wird durch dieses Angebot die Pigmentierung erleichtert, da man ihn der Mühe enthebt, die im freien Leben erforderliche Umwandlung gelber in rote Carotinoide selbst durchzuführen⁷⁷.

Zusammenfassung

Es werden die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der heutzutage zur Verfügung stehenden Carotinoide und ihrer Gebrauchsformen in Nahrungs- und Futtermitteln sowie in pharmazeutischen Präparaten diskutiert. Durch die Entwicklung wasserlöslicher Carotinoidpräparate konnte das Anwendungsgebiet der an sich fettlöslichen Carotinoide wesentlich erweitert werden.

⁷³ H. v. EULER, H. HELLSTRÖM und M. MALMBERG, *Svensk Kem. Tidsk.* 45 (1933) 151.

⁷⁴ J. DEUFEL, *Arch. Fischereiwiss.* 16 (1965) 125.

⁷⁵ O. VOELKER, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 282.

⁷⁶ D. L. FOX, *Comparative Biochemistry of Photoreactive Systems*, Vol. 1, S. 11–31, New York 1960.

⁷⁷ O. VOELKER, *Natur u. Museum* 93 (1963) 39.

⁷⁸ O. VOELKER, *J. Ornithol.* 103 (1962) 276.

⁷⁹ H. WACKERNAGEL, *Wiss. Veröff. dtsch. Ges. Ernährung* 9 (1963) 293.

⁸⁰ K. KAYSER, *Gefiederte Welt* (1963) Nr. 7, S. 126.

⁸¹ H. WEBER, *J. Ornithol.* (Berlin) 94 (1953) 342, 102 (1961) 158.

⁸² H. KLEIN, *Gefiederte Welt* (1964) 115.

⁸³ K. KAYSER, *Vogel-Kosmos* 1964, 239.

⁸⁴ J. J. YEALLAND, *Avicultural Mag.* 71 (1965) 31.

⁸⁵ L. A. SWAENEPOEL, *Monde Oiseaux* 20 (1964) 118.

⁸⁶ K. SPEICHER, *Kanarienfrend* 17 (1964) 248.

⁸⁷ K. REUTER, *Gefiederte Welt* 1964, Nr. 2, S. 32.

⁸⁸ G. A. RADTKE, *Gefiederte Welt* 1964, Nr. 12, S. 235.

Die Gewinnung von Naphthalin aus dem Steinkohlenteer*

Von E. ZÜGER

Schweizerische Teerindustrie AG, Pratteln

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The extraction of naphthalene from coal-tar takes place in two stages. The first stage is combined with the crude distillation of the tar and results in an oil containing up to 75% of naphthalene. In the second stage this oil is cooled so that the naphthalene crystallizes and may be separated by means of centrifugation or hot pressing. The extracted product is of a purity of minimum 96% and serves as a raw product for the fabrication of phthalic anhydride. For other purposes a purity higher than 99% is required. This degree of purity may be obtained by treating the product with concentrated sulphuric acid and subsequent distillation, as well as by reaction with hydrogen under pressure or with metallic sodium.

Von den Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers findet Naphthalin in beachtlichem Ausmaß technische Verwendung. Rund 80% davon werden als 96prozentiges Produkt mit dem Erstarrungspunkt von mindestens 78° zu Herstellung von Phthalsäureanhydrid verbraucht; die übrigen 20% finden als raffinierte, rund 99prozentige Qualität, Erstarrungspunkt über 79,5°, zur Gewinnung von Insektiziden, Farbstoffen, Gerbstoffen, Detergentien u. a. m. Verwendung.

Seit einigen Jahren ist zwar auch die Erdölindustrie als bedeutender Rohstofflieferant für Phthalsäureanhydrid-Erzeuger auf den Plan getreten, weil *o*-Xylol ebenso gut als Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann. Außerdem ist es gelungen, die in bestimmten Erdölfractionen reichlich vorhandenen Methylnaphthaline durch hydrierende Spaltung über Katalysatoren in Naphthalin umzuwandeln und dieses durch Rektifizierung in genügend reiner Form zu gewinnen. Die Vereinigten Staaten besaßen im verflossenen Jahr bereits Kapazitäten für 180 000 t Petronaphthalin neben solchen für 220 000 t Teernaphthalin. In Europa ist zur Zeit noch keine Anlage zur Gewinnung von Naphthalin aus Erdöl in Betrieb.

Trotz der Konkurrenz aus dem Erdölsektor besitzt der Steinkohlenteer als Naphthalinlieferant auch heute noch eine sehr große Bedeutung, denn das Steinkohlenteer-Naphthalin ist billiger, vorausgesetzt, daß zur Gewinnung neuere, dem Stand der Technik angepaßte Verfahren angewandt werden.

Der Naphthalingehalt des Steinkohlenteers schwankt im Bereich von 4 bis 11%. Er hängt insbesondere ab von der Natur der eingesetzten Steinkohle, von der Art des

Verkokungsverfahrens sowie von der Höhe der Verkokungstemperatur. Schließlich können auch noch bei der destillativen Aufarbeitung des Teers gewisse Veränderungen des Naphthalingehaltes eintreten.

Ähnlich wie bei der Rohdestillation des Erdöls wird der Teer zur Gewinnung seiner Inhaltsstoffe in Röhrenöfen erhitzt und in einem Brüdenraum entspannt. In der nachgeschalteten Bodenkolonne wird rektifiziert, und die Produkte werden als Seitenströme abgezogen. Die Hauptmenge des Naphthalins fällt dabei in einer als Naphthalinöl bezeichneten Mittelfraktion an. Heute ist man bestrebt, die Konzentration des Naphthalins in der Naphthalinölfraction möglichst hoch zu fahren, um die anschließenden Reinigungsstufen zu vereinfachen. Zu diesem Zweck werden Kolonnen mit über 100 Glockenböden eingesetzt, wobei allein für die Aufstärkung des Naphthalins rund 50 Böden reserviert sind. Einzelne Verfahren erreichen eine zusätzliche Konzentrierung des Naphthalins dank Erhöhung des Rücklaufverhältnisses, durch Ausdampfung des Kolonnenablaufes oder des Naphthalinöl-Seitenstromes. Teerdestillateure, welche derart konzipierte, moderne Anlagen nicht besaßen, haben sich insbesondere während des Naphthalinbooms zu Anfang der sechziger Jahre so geholfen, um die gleiche Konzentrierung zu erreichen, indem sie die naphthalinreiche Ölfraction in einer nachgeschalteten Anlage nochmals verdampften und erneut rektifizierten. Bei dieser Arbeitsweise wird aber zwangsläufig zusätzliche Energie verbraucht.

Die Naphthalinkonzentration im Naphthalinöl, welche auf destillativem Weg, sei es in der Primärdestillation des Teers oder in der nachgeschalteten Rektifizierung eines naphthalinhaltigen Mittelloßschnittes, erreicht werden kann, liegt bei 65 bis 75%. Die naphthalinfremden Bestandteile in diesem Konzentrat sind:

- Teersäuren in der Größenordnung von 8 bis 15% des Naphthalinöls. Sie bilden mit dem Naphthalin azeotrope Bereiche, deren Zusammensetzung und Siedeverhalten in der Arbeit von SWIETOSLAWSKI¹ eingehend untersucht worden ist.
- Teerbasen 2 bis 4%, insbesondere Chinolin und seine Homologe.
- Thionaphthen 2 bis 4%, dessen Siedepunkt sehr nahe bei dem des Naphthalins liegt.

* Eingegangen am 1. April 1967.

¹ W. SWIETOSLAWSKI, *Physikalische Chemie des Steinkohlenteers*, übersetzt von M. LENARTOWSKI, Verlag Hoffmann, Köln 1959.

- *Methylnaphthaline*, etwa 10%, deren Siedelage durch den Azeotropiemechanismus mit den Teersäuren gedrückt wird.
- Eine Vielzahl von *tiefen als Naphthalin siedenden Teer-inhaltsstoffen* geringer Konzentration, insbesondere Harzkörper, wie Methylinde, sowie Tri- und Tetramethylhomologe des Benzols.
- Ähnlich wie Naphthalin siedende oder mit diesem Azeotrope bildende, *aliphatische Kohlenwasserstoffe*. Hochtemperaturteere enthalten geringe Mengen solcher Aliphaten.

Mit dem Naphthalinöl werden normalerweise 80%, in günstigen Fällen bis 90% des ursprünglich im Teer vorhandenen Naphthalins abgezogen. 10 bis 15% des Naphthalins sind in den Nachbarfraktionen des Naphthalinöls, hauptsächlich im tiefer siedenden Carbolöl, gelöst. In der Regel können die Naphthalinanteile des Carbolöls als Beigabe der Zerlegung dieses Öls gewonnen werden. Die hochsiedenden Anthracenöle und der Destillationsrückstand, das Pech, enthalten etwa 5% des Teernaphthalins.

Für die *Verarbeitung des Naphthalinöls* auf etwa 96-prozentiges Naphthalin mit dem Erstarrungspunkt von mindestens 78° (Rohstoff für Phthalsäureanhydrid) sind verschiedene Verfahren in Betrieb:

- *Destillative Verfahren*. Das Naphthalinöl wird vorerst durch Wäsche mit Natronlauge von den Teersäuren befreit und nach Bedarf mit verdünnter Schwefelsäure entbast. Damit sind die Azeotropbildner eliminiert, und die Gewinnung von 96-prozentigem Naphthalin durch Rektifizierung ist unter der Voraussetzung möglich, daß der Thionaphthengehalt tief liegt.
- *Warmpreßverfahren*. Bis in die vierziger Jahre wurde fast alles Naphthalin mit Handpressen aus dem warmen Naphthalinbrei gepreßt und als Warmpreßgut in Form von 20 bis 40 kg schweren Kuchen auf den Markt gebracht. Neuerdings hat das Preßverfahren durch Verwendung kontinuierlich arbeitender Schneckenpressen² eine Wiederbelebung erfahren. Die Qualität des Produktes kann mit der Temperatur des der Presse zulaufenden Naphthalinbreis variiert werden.
- *Kristallisationsverfahren*. Weitaus die meisten Naphthalinproduzenten gewinnen das Naphthalin durch Kristallisation aus dem Naphthalinöl, indem sie es in Rührkühler mit Mantelkühlung und Kratzarmen langsam auf 20 bis 25° kühlen, als Brei in Zentrifugen abziehen und schleudern. Das Schleudergut wird anschließend geschmolzen und mit Natronlauge gewaschen.

Um die Gewinnung von mindestens 96-prozentigem Naphthalin zu gewährleisten, sind einige Kunstgriffe erforderlich. Es ist darnach zu trachten, die Menge anhaftender Mutterlauge durch Erzeugung verhältnismäßig großer Kristalle gering zu halten. Dies geschieht, indem

Übersättigungen durch dauerndes Rühren und langsames Abkühlen im Bereich von 1 bis 2°/Std. vermieden werden. Außerdem darf der Feststoffgehalt der ausgekühlten Mischung 50% nicht überschreiten, sonst ist der Brei nicht mehr rührbar. Deshalb müssen beim Auskühlen von Naphthalinöl mit über 65% Naphthalin Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Es liegt auf der Hand, für diesen Zweck das Ablauföl aus der Zentrifuge zu verwenden. Dieses Verfahren ist nicht in allen Fällen zweckmäßig, weil das Ablauföl mit Thionaphthen, das mit dem Naphthalin eutektische Gemische bildet, angereichert ist. Es sind daher andere Verdünnungsmittel versucht und patentrechtlich geschützt worden, so ein spezifisch schweres Anthracenöl³, das den Auftrieb der Naphthalinkristalle im Kühler steigert, oder ein Carbolöl, dessen niedrige Viskosität die Menge anhaftender Mutterlauge verringert.

Durch Waschen des Filterkuchens auf der Zentrifuge läßt sich die Qualität des Naphthalins nochmals verbessern. Als Waschmittel werden Natronlauge, heißes Wasser oder aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet⁴.

Wenn man mehrere mit Wasser gekühlte Kratzkühler hintereinanderschaltet und den Zyklus der Schälzentrifuge automatisiert, kann das Kristallisierverfahren kontinuierlich betrieben werden⁵.

Die Ausbeute an 96-prozentigem Naphthalin beträgt beim Kristallisierverfahren 80 bis 90%, bezogen auf das Naphthalin im Naphthalinöl. Sie ist einerseits von der Temperatur (Tabelle 1), andererseits von der Menge des Ablauföls abhängig. Es ist üblich, das Ablauföl nach der Entfernung der Teersäuren nochmals auszukühlen.

Tabelle 1

Temperatur des Ablauföls °C	Naphthalin- und Teersäuregehalt in % bei 0° und 50°	
	Naphthalin	Teersäuren im Öl
0	21	19
10	24	22
20	28	25
30	33	31
40	40	38

In der Regel ist das nach den geschilderten Verfahren gewonnene Naphthalin genügend rein für die Weiterverarbeitung zu Phthalsäureanhydrid. Naphthalin für andere Verwendungszwecke, wie Herstellung von Farbstoffen, Hydrierung zu Dekalin und Tetralin, Nitrierung, Chlorierung oder Oxydation zu Naphthochinon, muß raffiniert werden.

Der Raffinationsprozeß bezweckt die Eliminierung von Verunreinigungen verschiedenster Art, insbesondere Harzbildner, Teersäuren, Teerbasen und Thionaphthen. Das einfachste Verfahren ist die *Wäsche mit Schwefelsäure*

³ DP 1 054 440 (1959), Gesellschaft für Teerverwertung.

⁴ DP 1 022 573 (1958), Gesellschaft für Teerverwertung.

⁵ Chem. Eng. 66 (1959) 80.

² DP 1 095 800 (1960), H. Koppers GmbH.

bei 90 bis 100°; mit 40prozentiger Säure zur Entfernung der Säuren und Basen und mit konzentrierter Säure zur Verharzung der Indene und zur Sulfonierung des Thionaphthens. Anschließend wird neutralisiert und rektifiziert. Dabei fällt ein weißes, mindestens 99prozentiges Naphthalin an.

Bei der Schwefelsäurewäsche müssen je nach der Natur der Verunreinigungen 6 bis 10% des Naphthalin-gewichtes an Schwefelsäure angewandt werden. Thionaphthen braucht ausgesprochen viel, weil mit der Sulfonierung des Thionaphthens gleichzeitig eine solche des Naphthalins zu α -Naphthalin-Sulfonsäure stattfindet. Man rechnet, daß 6- bis 7mal mehr Naphthalin sulfoniert wird als Thionaphthen. Aus Gründen des Schwefelsäureverbrauches, des Naphthalinverlustes und nicht zuletzt wegen den Problemen, welche die Vernichtung der abgetrennten Säureteere verursachen, wurden in den letzten Jahren andere Reinigungswege gesucht. Unter den vielen Vorschlägen, welche in diesem Zusammenhang patentiert worden sind, besitzen jene Bedeutung, welche ein Zusatz von Formaldehyd in irgendeiner Form postulieren⁶. Mit etwa 2% des Naphthalingewichtes an Paraformaldehyd erreicht man eine Verringerung des Schwefelsäureverbrauches auf 2 bis 4% des Naphthalin-gewichtes, gleichzeitig fällt der Naphthalinverlust von 5 auf 2% des Ansatzes.

⁶ BP 760 054 (1956), Yorkshire Tar Distillers.
AP 2955 144 (1960), American Cyanamid Company.

Neben der klassischen Säureraffination kennt man eine Reihe von *Druckhydrierungsverfahren*, bei denen organisch gebundener Schwefel mit Wasserstoff in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren ist gewährleistet, wenn billiger Wasserstoff unter mindestens 10 atü Druck zur Verfügung steht.

Soll der Schwefelgehalt des raffinierten Naphthalins 0,02% nicht übersteigen, so wird die Raffination mit metallischem Natrium durchgeführt⁷ oder neuerdings nach dem *OD-Verfahren mit Natriumoxid*⁸. Letzteres besitzt den Vorteil, daß die beim Arbeiten mit Natrium üblichen Risiken wegfallen. Mit beiden Verfahren können organische Schwefelverbindungen bis auf einen Reinheitsgrad von 5 bis 10 p.p.m. Schwefel entfernt werden.

Betrachtet man *zusammenfassend* das Ergebnis des Überblickes, so lassen sich bezüglich Verbesserung der Methoden zur Gewinnung von Naphthalin drei Tendenzen feststellen. Es sind dies die Bestrebungen zur möglichst quantitativen Ausbringung des Naphthalins aus dem Teer in Form eines Naphthalinöls mit hohem Naphthalin-gehalt, zum andern ein erhöhter technischer Aufwand zur arbeitsextensiven Gewinnung von Naphthalin für Phthalsäureanhydrid aus Naphthalinöl und zum dritten die Bemühungen, neue Raffinationsverfahren zu entwickeln, die zu hochreinem Naphthalin führen.

⁷ AP 2990 435 (1961), United Steel Corporation.

⁸ W. ROTHE, *Erdöl u. Kohle* 17 (1964) 352.

Sulfierungen mit Schwefeltrioxid*

Von ERNST GRAF

Fabrikationsabteilung Chemikalien, Sandoz AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After a brief discussion of the advantages and disadvantages of the sulfonation process using gaseous sulfur trioxide it is attempted to determine the limits of the industrial application of this method. Economical use of this sulfonation method implies a continuous production of one or only a few products of high output with chemically clear reactions.

Further, some classes of chemical compounds are discussed for which the sulfonation process using gaseous sulfur trioxide is not so common in industrial practice.

Regarding unsaturated carboxylic acids and their esters a practicable method to get surface active compounds by means of gaseous sulfur trioxide is given, whereas when sulfonating unsaturated oxycarboxylic-acid esters, some difficulties were encountered. A further investigation concerns α -olefines and naphthalene, the latter being transferred to water-free 1-naphthalene-sulfonic acid.

* Eingegangen am 3. April 1967.

1. Einleitung

Die Sulfierung** organischer Verbindungen mittels SO_3 hat heute vor allem bei der Herstellung von waschaktiven Substanzen Eingang in die Technologie solcher Verbindungen gefunden. Hauptsächlich werden Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Sulfate von Äthylendioxydaddukten auf diese Weise erzeugt. Die Ersteren werden üblicherweise unter Verwendung von Oleum hergestellt, während die beiden letzteren Produktgruppen zwecks Erzielung guter Qualität den Einsatz von Chlorsulfonsäure bedingen. Das SO_3 -Verfahren ist jedoch nicht auf die genannten Verbindungsklassen beschränkt.

** Das Wort Sulfierung wird in diesem Artikel als Sammelbegriff für Sulfonierung und Sulfatierung verwendet.

2. Vor- und Nachteile der Sulfierung mit SO_3

Die Vorteile der Arbeitsweise mit SO_3 kommen hauptsächlich dort zur Geltung, wo sonst mit großen Schwefelsäureüberschüssen gearbeitet werden muß. Bei Umstellung auf das SO_3 -Verfahren, bei welchem praktisch stöchiometrische oder nur wenig darüber liegende Sulfierungsmittelmengen eingesetzt werden, ergibt sich in der Folge eine Einsparung an zur Neutralisation nötigen Alkalien, überdies werden die Produkte salzärmer, auch entsteht keine Abfallsäure. Dazu kommt in manchen Fällen eine geruchliche Verbesserung. Bei großen Kapazitäten kann somit billiger fabriziert werden. Den augenscheinlichen Vorteilen stehen jedoch auch Nachteile gegenüber, die eine generelle Anwendung dieses Verfahrens nicht ratsam erscheinen lassen. In erster Linie ist hier die starke chemische Reaktivität des SO_3 im Vergleich zu Schwefelsäure anzuführen. Somit kann seine heftige Reaktionsfähigkeit vor allem bei konzentrierter Anwendung zu Verkohlungen oder unkontrollierbaren Kondensationen führen. Es sind denn auch kaum Anwendungen bekannt, bei denen flüssiges SO_3 unverdünnt direkt auf den zu sulfierenden Stoff einwirkt. Zur Dämpfung der Reaktionsfähigkeit des SO_3 bedient man sich eines der folgenden Mittel:

- Anwendung von gasförmigem SO_3 , mit Luft oder einem Inertgas verdünnt.
- Verdünnung mittels Lösungsmitteln, sei es, daß das SO_3 darin gelöst oder aber das Rohmaterial damit verdünnt werde.
- Verwendung von SO_3 -Komplexen, wie z. B. SO_3 -Dioxan, SO_3 -Pyridin usw.

Die zuletzt angeführte Methode eignet sich wohl eher für Synthesen in kleinem Maßstab, während die beiden ersten, allein oder in Kombination, auch für großtechnische Produktionen in Frage kommen können.

3. Abgrenzung des Einsatzgebietes nach wirtschaftlich-technischen Gesichtspunkten

Die nachfolgenden Betrachtungen über die Einsatzmöglichkeiten des SO_3 -Verfahrens beziehen sich ausschließlich auf die großtechnische Produktion. Durch das im vorangehenden Abschnitt Gesagte ist die günstigste Form des Einsatzes von SO_3 vorgegeben: gasförmig, verdünnt mit Luft oder u. U. mit einem Inertgas. Da das Abdestillieren des SO_3 aus Oleum oder das Verdampfen von flüssigem SO_3 (in stabilisierter Form erhältlich) umständliche und wegen der Handhabung unangenehme Operationen sind, bleibt als im großen tatsächlich gangbarer Weg nur die Erzeugung von SO_3 aus Schwefel durch Verbrennung zu SO_2 und nachfolgende katalytische Oxydation zu SO_3 . Es sind denn auch eine Reihe solcher SO_3 -Produktionsanlagen zusammen mit den zur Sulfierung nötigen Apparaten im Handel; es seien die Kompaktanlagen von Ballestra (Mailand), Mazzoni (Busto Arsizio) und Chemithon (Lizenznehmer:

Lurgi) erwähnt. Unter günstigen Umständen kann auch ein SO_3 -Luft-Gemisch aus einer nahegelegenen Schwefelsäurefabrik, die nach dem Kontaktverfahren arbeitet, über eine Versorgungsleitung bezogen werden. Die Konzentration des SO_3 im Trägergas wird somit kaum über 8 Vol.-% betragen; sie muß in engen Grenzen konstant gehalten werden, da die SO_3 -Menge genau dosiert werden muß.

Da das durch Verbrennung von Schwefel entstandene SO_3 -Luft-Gemisch kontinuierlich anfällt, muß auch die angeschaltete Sulfieranlage kontinuierlich oder halbkontinuierlich arbeiten. Unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte ergeben sich folgende Voraussetzungen, die im Idealfall bei der Anwendung der SO_3 -Technik erfüllt sein sollen:

- große Produktion, in der Größenordnung von 2000 bis 5000 Jahrestonnen Sulfierungsprodukt,
- möglichst nur ein einziges oder allenfalls einige wenige Produkte, die pro Anlage sulfiert werden müssen,
- Ausgangsmaterialien mit chemisch eindeutigem Reaktionsverlauf, z. B. Alkylaromaten, gesättigte Fettalkohole usw.),
- Anlage zur Erzeugung von SO_3 muß ohne Unterbrüche in Betrieb gehalten werden können.

Zum letzten Punkt ist anzufügen, daß es natürlich auch möglich ist, das kontinuierlich anfallende SO_3 periodisch auf verschiedene Reaktoren zu verteilen oder aber bei Nichtgebrauch als Sulfierungsmittel daraus u. U. Schwefelsäure herzustellen.

Bei Nichterfüllen der obigen Kriterien ist die Anwendung des SO_3 -Verfahrens wohl nur in speziell gelagerten Einzelfällen berechtigt.

4. Einsatzgebiete nach chemischen Kriterien

Die nachfolgende Übersicht erhebt keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit. Sie gliedert sich auf nach Verbindungen, die ohne weiteres in käuflichen kompakten Standardanlagen mittels SO_3 sulfiert werden können, und nach solchen, die infolge ihrer chemischen Struktur spezielle Verfahrensweisen erfordern. Die erste Gruppe ist dabei nur sehr kurz behandelt; aus der zweiten Gruppe sind einige Verbindungen gewählt worden, mit denen der Verfasser praktisch gearbeitet hat.

4.1 Verbindungen, die sich zur Sulfierung in Standard-Anlagen eignen

Die kompakten käuflichen Apparaturen zur Sulfierung mittels SO_3 (durch Verbrennung von Schwefel hergestellt) werden hauptsächlich für folgende Verbindungsklassen angeboten:

4.1.1 Sulfonation von Alkylarylkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylole, geradkettige und verzweigt-kettige Alkylbenzole).

4.1.2 Sulfatierung von

Fettalkoholen

Alkylphenolen

äthoxylierten Fettalkoholen und Alkylphenolen

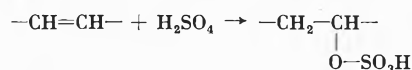
Bei diesen Verbindungen greift die Sulfierung vorzugsweise an einer bestimmten Stelle an, und es entstehen mehr oder weniger einheitliche Sulfierungsprodukte. Sie sind u. a. in den diesbezüglichen Prospekten der Aparatelielieferanten behandelt, so daß sich ein näheres Eintreten erübrigt. Es sei lediglich angefügt, daß das Verhältnis SO_3 zu Ausgangsmaterial so gewählt werden muß, daß möglichst wenig unsulfurierte Anteile verbleiben, daß aber andererseits keine Übersulfonation stattfindet (z.B. bei Alkylaromaten zu Sulfonen, Anhydriden). Auch die Farbe des Endproduktes wird als Kriterium bei der Wahl der SO_3 -Menge mitspielen.

4.2 Verbindungen, die speziellere Techniken verlangen

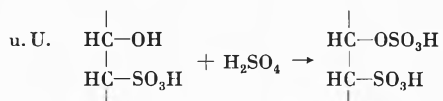
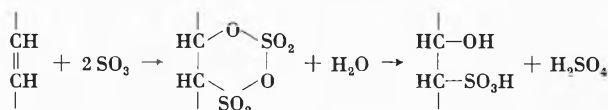
4.2.1 Ungesättigte Carbonsäuren

Als Modell betrachten wir die Ölsäure. Sulfurierte Ölsäure wurde und wird als oberflächenaktive Substanz für mannigfache Zwecke in der Textilchemie, aber auch für andere Anwendungsgebiete verwendet.

Während bei der herkömmlichen Sulfierung von ungesättigten Verbindungen mit Schwefelsäure Sulfate (Ester) entstehen



sind die Verhältnisse bei Anwendung von SO_3 komplizierter. An und für sich werden bei der Sulfierung ungesättigter Verbindungen pro Doppelbindung 2 Mole SO_3 verbraucht, indem folgende Reaktion stattfindet:



Carbysulfatreaktion,
siehe LINDNER, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe* (1954)

Bei der Hydrolyse des zuerst gebildeten Sechseringes entsteht also i. a. ein Hydroxy-Sulfat, unter speziellen Bedingungen eventuell primär oder sekundär ein Sulfat-Sulfonat. Bei Carbonsäuren nun verläuft diese Reaktion nicht oder nur zu einem kleinen Teil nach obigem Schema. Schon durch RÜEGGERBERG *et al.*¹ wird darauf hingewiesen, daß bei Ölsäure, die mit SO_3 in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel sulfoniert wurde, pro Doppelbindung nur 1 Mol SO_3 verbraucht wird, daß also die Carbysulfatreaktion nur in geringem Maße stattfindet. Interessanterweise bleibt dabei der ungesättigte Charakter der Verbindung weitgehend erhalten. Bei einer Temperatur von -10°C entstanden etwa 54% ungesättigtes Sulfonat, 28% Hydroxysulfonat und 17% Sulfonat-Sulfat.

¹ AP 2743288 vom 24. April 1956.

Die Herstellung von sulfurierten Ölsäuren für die Zwecke der Textilchemie unter Verwendung von SO_3 ist nur dann sinnvoll, wenn die Bildung von Hydroxysulfonaten und Sulfonaten-Sulfaten möglichst eingedämmt werden kann, da diese Stoffe weit schlechtere oberflächenaktive Eigenschaften haben als die nach herkömmlichen Methoden hergestellten Sulfate. Andererseits haben die Sulfonate gegenüber den Sulfaten verbesserte Hydrolyse-eigenschaften, vor allem im sauren Medium, aufzuweisen. Ein praktisch gangbarer Weg, um zu solchen Sulfonaten zu kommen, ist folgender:

Technische Ölsäure wird bei niedriger Temperatur (0 bis 5°) in einem geeigneten chlorierten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel unter guter Kühlung mit total etwa 1,2 Mol SO_3 in Form eines 4 bis 12 Vol.-% SO_3 enthaltenden SO_3 -Luft-Gemisches sulfoniert. Nach erfolgter Wasserzugabe und Neutralisation wird das Lösungsmittel möglichst vollständig abgetrennt und die Masse noch zweimal mit demselben Lösungsmittel extrahiert.

Die Sulfonsäure wird anschließend auf 100° aufgeheizt, wobei der pH-Wert stets zwischen 5 und 6 zu halten ist. Im Verein mit Wasser destilliert noch etwas Lösungsmittel weg. Nachher erfolgt Einstellung auf den gewünschten pH-Wert und die gewünschte Konzentration.

Die hellgelbe, klare, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit ergibt gute Netzwerke im Bereiche von pH 2 bis 10, speziell z.B. auch in Carbonisiersäure (Schwefelsäure 40°Be), die Hartwasserbeständigkeit bis zu 30°dH ist gut. Das Produkt kann für die verschiedensten Zwecke eingesetzt werden.

4.2.2 Ungesättigte Carbonsäure-Ester

Bei Estern, bedingt durch die Blockierung der freien Carboxylgruppe, werden 2 Mole SO_3 pro Doppelbindung benötigt, es findet also die Carbysulfatreaktion statt, wie sie unter 4.2.1 erwähnt wurde. Bei der Hydrolyse solcher Verbindungen entstehen vor allem Hydroxysulfonate, neben Sulfaten-Sulfonaten, daneben beträchtliche Mengen anorganischer Salze. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat sich die vorgängige Sulfierung freier Ölsäure, wie unter 4.2.1 beschrieben, und die nachfolgende Veresterung mit dem gewünschten Alkohol bewährt (siehe auch RÜEGGERBERG, AP 2743288).

Der Alkohol kann direkt zur Sulfiermasse gegeben werden; je nach Siedepunkt und anderen Eigenschaften des Alkohols wird man die Veresterungsmethode wählen. Es sei auch hier ein Verfahren angegeben, das sich praktisch bewährt hat.

Nach erfolgter Sulfierung der Ölsäure, wie unter 4.2.1 beschrieben, wird das verwendete Lösungsmittel unter Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert, worauf 5 Mole Butylalkohol zugegeben werden. Die Veresterung geschieht während 4 h bei Zimmertemperatur. Sodann wird nach Wasserzugabe wiederum bei Zimmertemperatur neutralisiert. Zur Hydrolyse etwaiger Ester, die sich an der Sulfonsäuregruppe gebildet haben, muß dann auf 100° aufgeheizt werden, wobei das mit dem Alkohol abdestillierende Wasser stets ergänzt werden muß, ebenso ist der pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 zu halten. Zum Schluß wird die gewünschte Konzentration eingestellt.

Das Verfahren führt auch mit nur geringen Alkoholüberschüssen zum Ziel, der erreichte Veresterungsgrad ist etwas tiefer. Man wird diese Methode vor allem dann wählen, wenn wasserlösliche Alkohole oder solche hohen Siedepunktes einzusetzen sind.

Wie schon gesagt, kann diese Veresterungsmethode mannigfach variiert werden, es ist auch z. B. der Einsatz eines Lösungsmittels, das bei der Veresterung gebildete Wasser fortlaufend azeotrop entfernt, möglich.

Bezüglich Netzwirkung sind die so erhältlichen Ester-sulfonate vergleichbar mit sulfatierten Estern, die durch Sulfatierung vorgebildeter Ester mittels Schwefelsäure zu erhalten sind. Ihre Hydrolysebeständigkeit in stärker alkalischen Lösungen ist aber besser.

Wie auch die unter 4.2.1 genannte Sulfiermethode nicht auf die Ölsäure beschränkt ist, können ebenfalls Ester anderer Carboxylsäuren mit diversen Alkoholen erhalten werden.

4.2.3 Ungesättigte Oxycarbonsäuren bzw. -ester

Als Beispiel soll hier nicht eine freie Säure, sondern das Ricinusöl dienen, ein Triglycerid der Ricinolsäure, dessen Sulfatierungsprodukte mit Schwefelsäure seit langem als Textilhilfsmittel bekannt sind. Nach NAIK und DESAI² soll mit SO₃ in Petroläther als Lösungsmittel ein stabiles Produkt entstehen, wobei etwa 12 Mole SO₃ pro Mol Ricinusöl angewandt wurden. Ältere Patente beschreiben ferner die Behandlung von Ricinusöl mit SO₃ in Tetrachloräthylen³ und von Ricinolsäure mit SO₃ in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen unter 0°. Von allen diesen Produkten wird jedoch kaum eines technisch hergestellt. Dies ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Reaktion mit SO₃ wegen der vorhandenen OH-Gruppen, Doppelbindungen und Esterbindungen mit allen Möglichkeiten von Kondensationen usw. sehr unübersichtlich wird und nicht zu leicht definierbaren Produkten führt.

Basierend auf eigenen Versuchen lassen sich etwa folgende Ergebnisse ableiten:

Ohne Verwendung eines Lösungsmittels läßt sich Ricinusöl mit gasförmigem verdünntem SO₃ nur bei höheren Temperaturen sulfieren, da sonst die Viskosität viel zu hoch ist. Auch so bleibt der Sulfierungsgrad bescheiden, der ungesättigte Charakter der Produkte bleibt weitgehend erhalten. Wird versucht, mehr SO₃ einzuleiten, so tritt Kondensation zu einer hochviskosen, dunkeln und undefinierbaren Masse auf.

In chlorierten Kohlenwasserstoffen, wobei sich einzelne speziell, andere überhaupt nicht eignen, lassen sich bei Temperaturen um 0° brauchbare Sulfierungsprodukte bei Verwendung von SO₃ erhalten. Es müssen jedoch etwa 2 Mole SO₃ pro Mol Ricinolsäure, d. h. 6 Mole SO₃ pro Mol Ricinusöl, eingesetzt werden, damit hochsul-

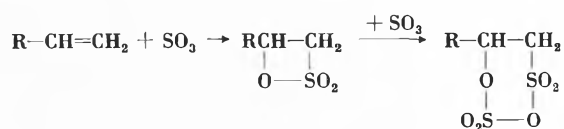
fierte und damit klare Produkte entstehen. Sie stellen Gemische dar von Sulfonaten (auch Hydroxy-Sulfonaten) und Sulfaten, die natürlich nicht mehr als Triglyceride gebunden sind.

SO₃H-Gruppen finden sich nicht nur an solchen C-Atomen, die der Doppelbindung benachbart sind. Die so fabrizierten Sulfierungsprodukte sind aber bezüglich ihrer textiltechnischen Eigenschaften guten, mit Schwefelsäure hergestellten Sulfatierungsprodukten i. a. unterlegen.

4.2.4 α-Olefine

Die in den letzten Jahren infolge ihrer synthetischen Herstellung u. a. zur Verarbeitung zu Zwischenprodukten interessant gewordenen α-Olefine seien hier nur kurz erwähnt.

Mit SO₃ reagieren diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe wie folgt:



Bei der Hydrolyse geben beide Reaktionsprodukte eine Hydroxy-Sulfosäure. Nach eigenen Erfahrungen muß bei höhermolekularen α-Olefinen in einem Lösungsmittel, z. B. in chlorierten Kohlenwasserstoffen, sowie bei tiefer Temperatur gearbeitet werden, und es müssen etwa 2 Mol SO₃ pro Mol Olefine eingesetzt werden. Nach der Sulfierungsreaktion und erfolgter Wasserzugabe sind etwa 60% des Produktes direkt wasserlöslich, während nach erfolgter Hydrolyse dies mehr als 95% des eingesetzten Materials ausmacht.

4.2.5 Naphthalin

Die bekannten Verfahren zur Herstellung der α-Naphthalin-Sulfonsäure beruhen auf der Sulfonierung von Naphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure oder Monohydrat bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt des Naphthalins liegen, d. h. unter etwa 80°. Um hohe Ausbeuten zu erhalten, müssen beträchtliche Überschüsse an Schwefelsäure angewandt werden. Andererseits ist seit langem bekannt, daß bei Anwendung von SO₃ bei Temperaturen unter 140° nur die α-Sulfonsäure entsteht, erst bei der Disulfonierung wird bei diesen Temperaturen auch die β-Stellung angegriffen. COURTOT und BONNET⁵ beschreiben einen Laborversuch, bei welchem Naphthalin-Monosulfonsäure in einer Ausbeute von 88% durch Sulfierung des Naphthalins in Chloroform mit SO₃ bei Temperaturen von 0 bis 10° entsteht. In Chloroform bleibt ein großer Teil der Monosulfonsäure gelöst. In eigenen Untersuchungen wurde nun gefunden, daß man durch Sulfierung von Naphthalin mit SO₃, unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels

² J. Sci. & Ind. Res. (India) 7B (1948) 195. Chem. Abstr. 43 (1949) 4031.

³ Oranienburger Chemische Fabrik, FP 801 022.

⁴ AP 1835 404.

⁵ C. R. Acad. Sci. 182 (1926) 855.

und unter günstigen Bedingungen, wasserfreie, technisch reine α -Naphthalin-Sulfonsäure in hoher Ausbeute erhalten kann (von den Erfindern zum Patent angemeldet).

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise solche eingesetzt, in denen die α -Naphthalinsulfonsäure praktisch unlöslich ist, wobei Tetrachloräthylen neben Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff zu nennen wäre. Auf solche Weise hergestellte α -Naphthalinsulfonsäure läßt sich sehr gut durch Filtrieren oder Zentrifugieren vom Lösungsmittel abtrennen. Nach ihrer Befreiung vom Lösungsmittel liegt sie als körnige, graue, wasserfreie Masse vor. Sie enthält nur noch geringe Mengen nicht sulfiertes Naphthalin und nur kleine Anteile an Nebenprodukten. Das Lösungsmittel kann ohne weitere Aufarbeitung wieder in den Prozeß zurückgeführt werden; die darin noch enthaltenen nicht sulfierten Naphthalinmengen zählen wieder als Rohmaterial. Um den Dampfdruck des Lösungsmittels möglichst tief zu halten, sind tiefe Temperaturen zwischen 0 und 20° vorzuziehen, bei denen außerdem noch weniger Nebenprodukte (Sulfone, Anhydride) gebildet werden.

Der Überschuß an einzusetzendem SO_3 ist klein, pro Mol Naphthalin werden etwa 1,1 Mol SO_3 als etwa 5 bis 10 volumenprozentiges Gas verbraucht. Die Ausbeute an roher α -Naphthalinsulfonsäure beträgt bei einmaligem Einsatz des Lösungsmittels etwa 90% der Theorie.

5. Zusammenfassung

Nach einem allgemeinen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten des Sulfierverfahrens mittels gasförmigem verdünntem SO_3 zur Herstellung von Massenchemikalien wurden die erreichten Resultate bei einigen Stoffklassen, insbesondere bei ungesättigten Carbonsäuren und Carbonsäureestern, bei ungesättigten Oxycarbonsäuren und -estern sowie bei α -Olefinen und bei Naphthalin dargestellt.

Herrn Dr. A. RHEINER, unter dessen Leitung dieses Arbeitsgebiet behandelt wurde, sei für sein Interesse und seine vielen Anregungen herzlich gedankt.

Beiträge zur Chemie der Enolphosphate*

Von MAX SCHULER

Forschungsabteilung Agrochemikalien, Sandoz AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Following an introduction dealing with the chemistry of insecticidal phosphorus compounds and their biological effectiveness, the class of enol phosphate insecticides is described in particular. Enol phosphates are prepared by the Perkow reaction, i. e. the reaction of trialkyl phosphites with α -halo-carbonyl compounds. According to the nature of the α -halo-carbonyl compound, phosphonic acid esters may be formed (Arbusov reaction). By reaction of α -trihalo-amides with trialkyl phosphites neither enol phosphates nor phosphonic acid esters but trihalo-vinylamines are produced.

Surprisingly, a Perkow reaction was obtained upon addition of trialkyl phosphites to α -trichloro amides in which the N-atom was either acylated or combined with a $-\text{CO}-$ or $-\text{SO}_2-$ group, respectively. The preparation and properties of these new enol phosphates and particularly their behaviour on acid and alkaline hydrolysis are described. The comparison with the behaviour of some well-known enol phosphate insecticides shows interesting effects of the substituents.

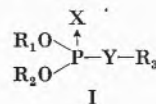
These results have lead to general conclusions concerning the relationship between the rate of hydrolysis and the insecticidal effectiveness of enol phosphates.

1. Einleitung

1.1. Nachdem A. MICHAELIS (seit 1876) und A. E. ARBUSOW (seit 1904) als erste die Chemie der organi-

schen Phosphorverbindungen systematisch bearbeitet hatten, erkannten W. LANGE und G. V. KRUEGER¹ die physiologischen Wirkungen bestimmter Derivate dieser Stoffklasse (1932). Später wurden durch die umfangreichen Arbeiten von G. SCHRADER (erste Patentanmeldungen in Deutschland: 1937) zahlreiche neue organische Phosphorverbindungen bekannt, welche sich durch hohe insektizide Wirkung auszeichnen. Seit etwa 1945 setzte eine intensive Bearbeitung dieser interessanten Stoffklasse in der chemischen Industrie ein. Eine gute Gesamtübersicht (Literatur bis 1962) vermittelt die Monographie von G. SCHRADER².

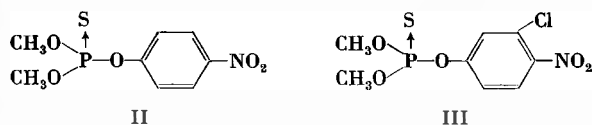
1.2. Die überwiegende Mehrzahl der bekanntgewordenen insektizid wirksamen Phosphorverbindungen sind Ester der Phosphorsäure bzw. der Thio- oder Dithiophosphorsäure gemäß der allgemeinen Formel (I):



Hierin bedeuten beispielsweise R_1 und R_2 niedere Alkylreste (besonders CH_3 oder C_2H_5), X und Y O oder S, und R_3 einen substituierten Phenylrest, einen heterozyklischen Rest, eine substituierte Alkylgruppe, usf.

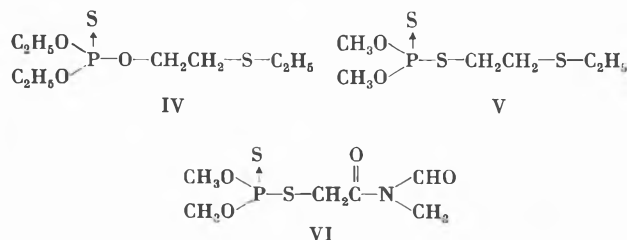
* Eingegangen am 3. April 1967.

Das Hauptinteresse war auf die Entwicklung solcher Derivate (I) gerichtet, welche eine günstige *selektive Toxizität* besitzen, d.h. bei hoher Wirksamkeit auf Insekten und Spinnmilben gegen Warmblüter relativ wenig giftig sind. So ist z. B. die Warmblütertoxizität (akute orale LD-50) von Chlorthion (III) etwa 40- bis 60mal geringer als bei Methyl-Parathion (II).

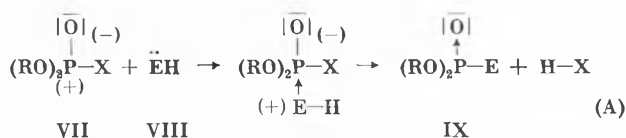
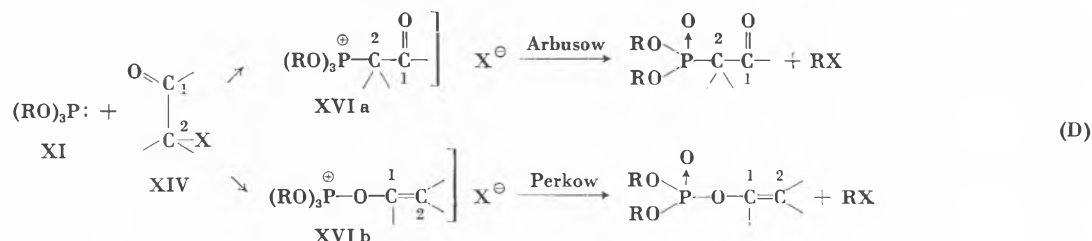


Im allgemeinen sind die Dimethylester weniger toxisch als die Diäthylester. Ferner sind die Derivate der Dithiophosphorsäure (I, X und Y = S) weniger giftig als die Thiophosphorsäure- und Phosphorsäureester.

Ein weiteres wichtiges Ziel der Bearbeitungen sind Derivate, welche neben der *kontaktoinsektiziden* auch «*systemische*» Wirkung besitzen. Bei solchen Insektiziden dringt der Wirkstoff durch Blätter und Stengel bzw. durch die Wurzeln in die Pflanze ein und schützt diese für einige Zeit, indem die sie befallenden Schädlinge zusammen mit der pflanzlichen Nahrung auch den Giftstoff aufnehmen. Systemische Wirkung besitzen beispielsweise Systox (IV), Thiometon (V) und Formothion (VI):



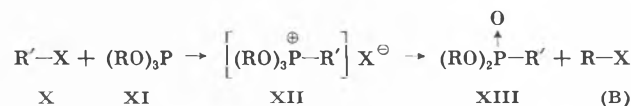
1.3. Die insektizide Wirkung der Verbindungen (I) beruht darauf, daß sie allgemein auf Esterasen hemmend wirken. Besonders gut untersucht ist die Hemmwirkung auf die im Zusammenhang mit der Impulsleitung im Nervensystem wichtigen Cholinesterasen (ChE). Diese spalten Acetylcholin in Cholin und Essigsäure. Die Blockierung beruht auf einem Angriff des nukleophilen Enzyms $\ddot{E}-H$ (VIII) am positivierten P-Atom des Insektizids (VII), worauf unter HX-Austritt das Enzym-Phosphorsäurederivat (IX) gemäß Schema (A) gebildet wird^{3, 4}:



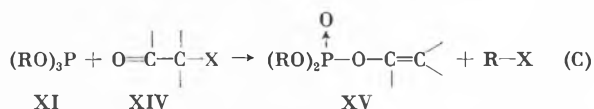
Im blockierten Enzym liegt somit nicht eine ionische Bindung oder ein Additionsprodukt vor («reversible Hemmung»); der Dialkylphosphorsäurerest ist nunmehr kovalent an das Enzym gebunden. Das Produkt (IX) ist demgemäß sehr stabil, weshalb hier der Begriff «irreversible Hemmung» angewandt wird. Für eine Reaktivierung (Deblockierung) muß die kovalente Bindung P—E hydrolytisch wieder gespalten werden, d. h. in der Praxis ist die Blockierung der ChE so nachhaltig, daß das Insekt zugrunde geht.

2. Enolphosphate, Allgemeines

2.1. Aus Halogenverbindungen (X), wie Alkylhalogeniden, oder aliphatischen und aromatischen Säurechloriden entstehen durch Umsetzung mit Trialkylphosphiten (XI) die entsprechenden Phosphonsäurederivate (XIII) gemäß Schema (B). Diese als Michaelis-Arbusow-Reaktion bekannte Umsetzung verläuft über ein Phosphoniumhalogenid (XII):



Wie W. PERKOW und Mitarbeiter 1952 zeigten⁵, verläuft hingegen die Umsetzung von α -Halogen-carbonylverbindungen (XIV), wie α -Halogen-Aldehyden, -Ketonen und -Carbonsäureestern, mit Trialkylphosphiten nicht nach (B). Es entstehen vielmehr nach (C) Ester der Phosphorsäure (XV) («*Enolphosphate*»), welche in der Seitenkette eine C=C-Doppelbindung enthalten (Perkow-Reaktion):



Die Klasse der Enolphosphat-Insektizide repräsentiert einen Spezialfall von Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

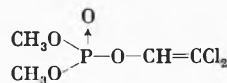
2.2. Später wurde gefunden, daß die Umsetzung von Trialkylphosphiten mit α -Halogen-carbonylverbindungen (XIV) je nach deren Bau und nach der Art des Halogenatoms im Sinne von (B) und/oder (C) ablaufen kann:

Je nachdem, ob die Bindung vom P zum Carbonyl-O oder zum C₂ geschlossen wird, entsteht als Endprodukt entweder über (XVIa) ein Phosphonsäureester (Arbusow-Reaktion) oder über (XVIb) ein Enolphosphat (Perkow-Reaktion). Ob die Perkow-Reaktion durch einen nukleophilen Angriff am C-Atom oder am O-Atom der Carbonylgruppe eingeleitet wird und ob ferner beide Reaktionen über ein identisches Zwischenprodukt verlaufen, kann gegenwärtig noch nicht entschieden werden^{12, 13, 14}. Es ist eine ganze Anzahl Fälle bekannt, wo beide Reaktionstypen nebeneinander ablaufen^{6, 14}.

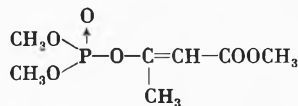
Enolphosphate entstehen um so leichter, je mehr der Zutritt des Nukleophils (XI) zum C₂ sterisch gehindert ist, je positiver das Carbonyl-C-Atom ist und je schwerer X austritt. So nimmt z. B. beim Übergang von Jod- zu Chlorketonen die Bedeutung der Perkow-Reaktion zu (Br und I sind bessere Abgangsgruppen). Ferner wird beobachtet, daß die Leichtigkeit der Perkow-Reaktion in der Reihenfolge Chloraldehyde – Chlorketone – Chlorcarbonsäureester abnimmt, weshalb z. B. aus Monochloressigsäureester nur Phosphonsäureester durch die Arbusow-Reaktion entstehen.

Eine Literaturübersicht geben F. CRAMER⁸ (bis 1959), F. W. LICHTENTHALER⁶ (bis 1961) und in einer neueren Publikation R. F. HUDSON¹², mit Diskussion der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen^{12, 13, 14}.

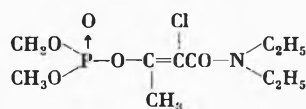
In der Praxis bekanntgewordene Enolphosphat-Insektizide sind beispielsweise DDVP (XVII), Phosdrin (XVIII) und Phosphamidon (XIX):



XVII



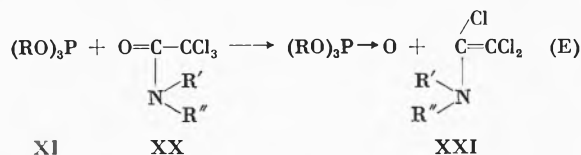
XVIII



XIX

Es sind praktisch farb- und geruchlose Öle, welche neben einer guten Kontaktwirkung auf verschiedene Insektenarten auch eine bemerkenswerte systemische Wirkung besitzen.

2.3. Eine präparative Ausnahme bilden α -Trihalogen-carbonsäureamide. Während α -Chloracetamid und zahlreiche N-Alkylderivate nach MICHAELIS-ARBUSOV reagieren, entstehen bei der Umsetzung von Trihalogenacetamiden (XX) mit Trialkylphosphiten weder Enolphosphate noch Phosphonsäureester, sondern Trihalogenvinylamine (XXI) gemäß (E):



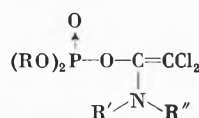
3. Neue Enolphosphate

3.1. Überraschenderweise erhielten wir bei der Einwirkung von Trialkylphosphiten auf solche α -Trichlor-carbonsäureamide, welche am N-Atom acyliert sind, bzw. bei denen das N-Atom mit einer $-\text{CO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ Gruppierung verbunden ist, eine Umsetzung im Sinne der Perkow-Reaktion. Derartige Säureamide werden durch die allgemeine Formel (XXII) wiedergegeben. Hierin bedeuten z. B. R' Alkyl und R'' eine der Gruppen $-\text{CHO}$, $-\text{CO}-\text{Alkyl}$, $-\text{COO}-\text{Alkyl}$, $-\text{SO}_2-\text{Alkyl}$,

Tabelle 1. Zwischenprodukte

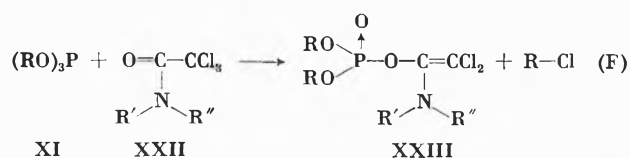
Formel	Sdp. °C/mm Hg (oder Smp. °C)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{CHO} \end{array}$	50–52/0,1
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{CHO} \end{array}$	48–50/0,06
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{COCH}_3 \end{array}$	53–55/0,06
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{COCH}_3 \end{array}$	62/0,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	67/0,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	114/12
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	74–75/0,03
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	93/0,04
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	(Smp. 106)
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	117–119/0,2
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	106/0,1
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	(Smp. 77)
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	(Smp. 144)
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	(Smp. 84)

Tabelle 2. Enolphosphate der Formel



Nr.	R	R'	R''	Sdp. °C/mm Hg (wo nicht destil- lierbar: n_D^{20})
1	CH ₃	CH ₃	—CHO	104–106/0,1
2	C ₂ H ₅	CH ₃	—CHO	106–108/0,08
3	CH ₃	C ₂ H ₅	—CHO	113–115/0,08
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—CHO	1,4696
5	CH ₃	CH ₃	—COCH ₃	1,4773
6	C ₂ H ₅	CH ₃	—COCH ₃	1,4705
7	CH ₃	C ₂ H ₅	—COCH ₃	1,4732
8	CH ₃	CH ₃	—COC ₂ H ₅	1,4787
9	CH ₃	CH ₃	—COOCH ₃	1,4787
10	C ₂ H ₅	CH ₃	—COOCH ₃	1,4712
11	CH ₃	CH ₃	—COOC ₂ H ₅	124–126/0,04
12	C ₂ H ₅	CH ₃	—COOC ₂ H ₅	120–122/0,02
13	CH ₃	C ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	123–125/0,02
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	132–133/0,06
15	CH ₃	CH ₃	—CON(CH ₃) ₂	1,4925
16	C ₂ H ₅	CH ₃	—CON(CH ₃) ₂	1,4831
17	CH ₃	CH ₃	—CON(C ₂ H ₅) ₂	1,4886
18	C ₂ H ₅	CH ₃	—CON(C ₂ H ₅) ₂	1,4810
19	CH ₃	CH ₃	—SO ₂ N(CH ₃) ₂	1,4843
20	C ₂ H ₅	CH ₃	—SO ₂ N(CH ₃) ₂	1,4746
21	CH ₃	CH ₃	—SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1,4828
22	C ₂ H ₅	CH ₃	—SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1,4735
23	CH ₃	C ₂ H ₅	—SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1,4807
24	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1,4718
25	CH ₃			1,4968
26	C ₂ H ₅			1,4868
27	CH ₃			1,4868
28	C ₂ H ₅			1,4805
29	CH ₃			1,4897
30	C ₂ H ₅			1,4790
31	CH ₃			1,4930
32	C ₂ H ₅			1,4823

—CON(Alkyl)₂ oder —SO₂N(Alkyl)₂. R' kann auch mit R'' zu einem heterozyklischen Ring geschlossen sein. Die Perkow-Umsetzung führt demnach gemäß Schema (F) zu den neuen Enolphosphaten (XXIII)*:



* Die Herstellung und Verwendung dieser Verbindungen als Insektizide ist durch Schweizer Pat. 422 743 (Sandoz AG) geschützt.

Entsprechend der großen Anzahl möglicher Variationen des Zwischenproduktes (XXII) ist damit der Weg zu zahlreichen neuen Derivaten (XXIII) erschlossen. Die folgenden Ausführungen befassen sich mit einer engeren Auswahl solcher Substanzen.

3.2. Herstellung und Eigenschaften der Zwischenprodukte (XXII): Die substituierten Trichloracetamide (XXII) sind in einfacher Weise und mit guten Ausbeuten durch Trichloracetylierung der entsprechenden N-Verbindungen zugänglich, z. B. indem man N-acylierte Amine, wie Alkylacetamid oder Trialkylsulfamid, mit äquimolaren Mengen Trichloracetylchlorid umsetzt. Man kann aber auch solche N-Verbindungen, die leicht Alkalisalze bilden, beispielsweise in Form ihrer Natriumsalze, mit Trichloracetylchlorid umsetzen. Eine Anzahl solcher Zwischenprodukte (XXII) ist in Tabelle 1 aufgeführt.

3.3. *Herstellung der Enolphosphate (XXIII):* Die neuen Enolphosphate wurden gemäß Reaktionsschema (F) durch Umsetzung äquimolarer Mengen Trialkylphosphit und Trichloracetamid (XXII) in an sich bekannter Weise und in fast quantitativer Ausbeute dargestellt. Einige konnten unzersetzt im Vakuum destilliert werden. Eine Auswahl solcher Derivate (XXIII) ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

4. Eigenschaften der neuen Enolphosphate

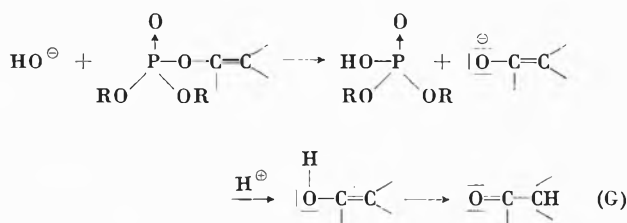
4.1. Die Verbindungen (XXIII) wurden auf ihre insektizide Aktivität (Kontakt- und systemische Wirkung) geprüft. Bei einer beschränkten Anzahl wurde außerdem die Warmblütertoxizität (akute orale LD-50 an der Maus/Ratte) bestimmt. Im Laufe der Bearbeitung stellte sich die Frage nach Beziehungen zwischen Struktur und insektizider Wirkung. Über die entsprechenden Untersuchungen, in welche auch eine Anzahl aus der Literatur bekannter Enolphosphate einbezogen wurde, soll im folgenden kurz zusammenfassend berichtet werden.

4.2. *Kontaktinsektizide und systemische Wirkung*: Die neuen Enolphosphate zeigten im allgemeinen eine gute kontaktinsektizide Wirkung. Hingegen konnte nicht in jedem Fall auch eine systemische Aktivität gefunden werden (vgl. hierzu die generellen Angaben in Tabelle 3).

Da nun die ChE-Hemmung gemäß 1.3 für die insektizide Wirkung von Phosphorsäureestern verantwortlich ist und diese (neben andern Faktoren) vor allem von der Positivierung des P-Atoms abhängt, liegt der Schluß nahe, daß die hydrolytische Spaltbarkeit von Phosphorsäureestern ein Maß für ihre Hemmwirkung geben kann³. Um über das aus der Literatur Bekannte^{1, 9, 10, 11} hinaus Einblick in die speziellen Zusammenhänge innerhalb dieser Stoffklasse der Verbindungen (XXIII) zu erhalten, wurden Untersuchungen über die alkalische und saure Hydrolyse ausgeführt.

4.3. *Alkalische Hydrolyse von Enolphosphaten*: Diese wird durch einen nukleophilen Angriff von OH^- auf das elektrophile P-Atom eingeleitet, wobei die P–O-Bindung zur Vinylseitenkette gelöst wird (Schema G), was um so

leichter erfolgen kann, je ausgeprägter der Abgangsgruppencharakter der Vinylseitenkette bzw. je positiver das P-Atom ist. Die Geschwindigkeit dieser bimolekularen Reaktion hängt von den Konzentrationen $[\text{OH}^-]$ und $[\text{Enolphosphat}]$ ab. Neben den oben genannten Faktoren können sterische Effekte eine Rolle spielen.



Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung mit steigender C-Zahl des Alkylrestes der RO-Gruppen absinkt, ebenso auch mit zunehmender Basizität der Vinylseitenkette. In beiden Fällen wird also die Empfindlichkeit des Enolphosphats gegen Nukleophile herabgesetzt.

In Tabelle 3 ist die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse einiger Enolphosphate (XXIII) sowie einer Anzahl bekannter Verbindungen angegeben. Gemessen wurde $t_{1/4}$, d.h. die Zeit, in welcher 25% des Enolphosphats hydrolysiert wird. Potentiometrische Titration mit $n\text{-NaOH}$ bei 20°C in 40% v/v EtOH/ H_2O , Endpunkt bei pH 9,20. Obwohl mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet, erlaubte diese Methode eine einfache und rasche, gut reproduzierbare Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit.

Tabelle 3

Nr.	Formel	Alkalische Hydrolyse $t_{1/4}$ min/ 20°C	Saure Hydrolyse $t_{1/2}$ h/ 50°C	Insektizide Wirkung Kontakt (a)	Systemisch (b)
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CHO} \end{array}$	3,5		++	—
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{COCH}_3 \end{array}$	4	22,2	+++	+
11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	15	32	++	—
17	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	5	43	++	(+)
19	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	85	134	+++	+
21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	83	111	+++	+
25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	7	36,5	+++	+
26	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	58	132	+++	+

Tabelle 3 (Fortsetzung)

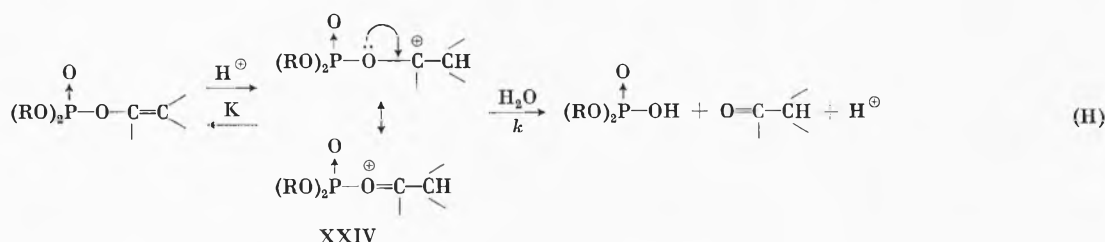
Nr.	Formel	Alkalische Hydrolyse		Saure Hydrolyse		Insektizide Wirkung	
		$t \frac{1}{4}$ min/20°C	$t \frac{1}{2}$ h/50°C	$t \frac{1}{2}$ h/50°C		Kontakt (a)	Systemisch (b)
27	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2	23	+	+	+	(+)
28	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	22	82	+	+	+	+
33	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{SO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,2		+			—
34	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	660	255	+			—
35	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \end{array}$	35	54,5	+	+	+	+
36	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \end{array}$	95	140	+	+	+	+
37	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	> 6000	76	—			—
38	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	95	275	—			—
39	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	540	889	+			—
40	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	190	132	+	+	+	+
41	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	230	410	+	+	+	+
42	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	260	150	+	+	+	+
43	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	450		+	+		+

(a) + + + sehr gute, + + mittlere bis gute, + schwache, — keine Wirkung

(b) + systemische Wirkung vorhanden; — nicht vorhanden

Die Dimethylester ($R = CH_3$) hydrolysieren durchwegs schneller als die Diäthylester, und zwar um einen Faktor bis etwa 10. Je nach Art der Substituenten an der Vinylgruppe kann dieser Einfluß des elektronenliefernden induktiven Effektes der RO-Gruppen auf die Teilladung des P-Atoms verschieden groß sein, vgl. z. B. Nr. 33 gegenüber 19 oder 21. Einen bemerkenswerten Effekt auf die hydrolytische Spaltbarkeit bewirken speziell die Substituenten an der Vinylgruppe. Da Nr. 1 bis 33, Nr. 35/36 sowie 38/39 am C_2 gleich substituiert sind, läßt sich in dieser Reihe vor allem der Substituenteneinfluß am C_1 der Vinylgruppe (neben sterischen Faktoren) verfolgen.

4.4. Saure Hydrolyse von Enolphosphaten: Die saure Hydrolyse verläuft vermutlich nach einem Zwei-Schritt-Mechanismus gemäß Schema (H) über eine Protonierung der elektronenreichen β -Stellung der Vinylseitenkette, wobei das entstehende mesomere Kation (XXIV) in einem zweiten Schritt das Nukleophil H_2O einfängt und zu Dialkylphosphorsäure + Carbonylverbindung (Aldehyd, Keton, Ester) zerfällt:



In Tabelle 3 sind die experimentell bestimmten Werte der Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse einiger Enolphosphate (XXIII) sowie einer Anzahl bekannter Verbindungen aufgeführt: Bestimmung der $t_{1/2}$ in Std. bei 50°C in 60% v/v EtOH/ H_2O durch potentiometrische Titration der entstehenden Dialkylphosphorsäure (Modifikation der von F. W. LICHTENTHALER⁶ angegebenen Methode).

4.5. Über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse läßt sich zusammenfassend folgendes aussagen:

4.51. Die untersuchten Diäthylester spalten, wie zu erwarten, durchschnittlich etwa 3 mal langsamer als die entsprechenden Dimethylester (vgl. Nr. 25/26, 27/28, 35/36, 38/39, 40/41 und 42/43).

4.52. Der Vergleich der Halbwertszeiten der Dimethylester Nr. 5, 11, 17, 19, 21, 25, 35 und 38, welche alle am C_2 durch 2 Cl-Atome substituiert sind, zeigt den Substituenteneinfluß am C_1 der Vinylseitenkette.

4.53. Ein die Basizität der Vinylgruppe erhöhender Substituent kann die erwartete Beschleunigung der sauren Hydrolyse bewirken (induktiver Effekt der CH_3 -Gruppe bei Nr. 37 gegenüber 34), während aber Nr. 38 überraschenderweise langsamer spaltet als 35. Andererseits hydrolysiert Nr. 38 viel langsamer als 37 (negativer induktiver Effekt der Cl-Atome am C_2 , Herabsetzung

der Basizität), aber Nr. 35 spaltet 4,7 mal schneller als 34.

Diese Unstimmigkeiten hängen damit zusammen, daß der zweite Schritt (Angriff des Nukleophils) um so leichter vor sich geht, je mehr Oxoniumstruktur das mesomere Kation (XXIV) besitzt, weil dann die P-O-Spaltung infolge der unmittelbaren Nachbarschaft zweier positiver Ladungen besonders gut vorbereitet ist. So erschweren Atome oder Gruppen mit negativem induktivem Effekt am C_2 (z. B. Cl-Atome) die Protonierung, während sie die Folgereaktion mit H_2O erleichtern (vgl. Nr. 34/35). Andererseits erleichtern Gruppen mit positivem induktivem Effekt am C_1 (z. B. CH_3 -Gruppen) die Protonierung, während sie die Folgereaktion mit H_2O erschweren können (vgl. Nr. 38/35).

4.54. Es wurde gefunden, daß keine einfache Beziehung zwischen Hydrolysegeschwindigkeit und Basizität der Vinylseitenkette aufgestellt werden kann. Infolge des Ineinandewirkens mehrerer Faktoren (Protonierbarkeit des Moleküls; Beiträge induktiver und mesomerer Effekte im protonierten Molekül hinsichtlich Lok-

kerung der P-O-C-Bindung und Einfangen des Nukleophils H_2O ; sterische Effekte) sind die Verhältnisse bei diesem Zwei-Schritt-Mechanismus ziemlich kompliziert. Der induktive oder mesomere Effekt ein und desselben Substituenten kann auf die beiden Schritte, wie oben kurz aufgezeigt, eine entgegengesetzte Wirkung hervorrufen, so daß die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit die Resultante antagonistischer Substituenteneinflüsse wird. Nicht in jedem Fall kann somit die Protonierung als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen werden. – Wie Untersuchungen zeigten, verläuft die Hydrolyse ohne Säurezusatz zunächst etwas langsamer und schlägt dann in eine autokatalysierte saure Hydrolyse um.

5. Beziehungen zwischen Hydrolysierbarkeit von Enolphosphaten und insektizider Wirkung

5.1. Da die Phosphorylierung der ChE, wie in 1.3 und Schema (A) gezeigt, auf einem nukleophilen Angriff des Enzyms auf das positivierte P-Atom unter Aufspaltung der Bindung P-X beruht und da ferner das Wirkungsoptimum der ChE-Aktivität für die Reaktion mit Substraten im leicht alkalischen Bereich liegt (pH etwa 7,5), ist es naheliegend, an eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse und der

ChE-Hemmung zu denken: bei relativ großer Empfindlichkeit gegen Nukleophile ist eine entsprechend starke ChE-Hemmwirkung zu erwarten.

5.2. Es wurde eine direkte Korrelation zwischen alkalischer Verseifungsgeschwindigkeit und insektizider Kontaktwirkung festgestellt. Alkalisch extrem langsam spaltende Enolphosphate besitzen praktisch keine insektizide Kontaktwirkung, was auf eine zu geringe ChE-Hemmwirkung zurückzuführen ist. Andererseits aber können extrem schnell verseifende Verbindungen, obschon sie an sich eine starke Anti-ChE-Aktivität besitzen müßten, infolge ihrer Instabilität keine insektizide Wirkung ausüben, weil sie zu frühzeitig zerfallen (vgl. z. B. Nr. 33).

Unter den Enolphosphaten mit guter kontaktinsektizider Wirkung sind vor allem solche mit mittleren Verseifungsgeschwindigkeiten ($t \frac{1}{4}$ 10 bis etwa 400 min) anzutreffen.

5.3. Eine direkte einfache Beziehung besteht zwischen der sauren Verseifungsgeschwindigkeit und der Beständigkeit eines Enolphosphats in wäßrigen Lösungen oder Dispersionen. Dies läßt in beschränktem Maße auch Rückschlüsse auf die Stabilität solcher Verbindungen in der Pflanze zu, da für Pflanzensäfte im allgemeinen ein pH von 5 bis 6,5 angenommen wird¹¹. Soll eine Verbindung eine gute kontaktinsektizide und systemische Wirkung besitzen, so muß eine gewisse Stabilität gegen

hydrolytische Einflüsse vorausgesetzt werden. Von langsam hydrolysierenden Estern ist auch eine größere Dauerwirkung zu erwarten als von rasch spaltenden – vorausgesetzt, daß nicht andere Desaktivierungsmechanismen im pflanzlichen Metabolismus viel rascher zum Abbau des betreffenden Esters führen.

5.4. Nur wenige Wirkstoffe erfüllen in ausgewogenem Maße alle Bedingungen, welche eine erfolgreiche Anwendung in der Praxis voraussetzt. Wie am Beispiel der Enolphosphate dargelegt wurde, kann die Untersuchung der hydrolytischen Spaltbarkeit aber wertvolle Dienste bei der Bearbeitung einer neuen Stoffklasse leisten.

Literatur

- ¹ W. LANGE und G. V. KRUEGER, *Chem. Ber.* 65 (1932) 1598.
- ² G. SCHRADER, *Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester*, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- ³ W. N. ALDRIDGE, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 53 (1956) 294.
- ⁴ Vgl. ², S. 6–10.
- ⁵ W. PERKOW, K. ULLERICH und F. MEYER, *Naturwiss.* 39 (1952) 353.
- ⁶ F. W. LICHTENTHALER, *Chem. Rev.* 61 (1961) 607–49.
- ⁷ A. J. SPEZIALE und R. C. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 903.
- ⁸ F. CRAMER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 240.
- ⁹ L. LARSSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 70 (1958) 405.
- ¹⁰ A. R. TODD, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 45 (1959) 1389.
- ¹¹ R. MÜHLMANN und G. SCHRADER, *Z. Naturforsch.* 12b (1957) 196.
- ¹² R. F. HUDSON, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus-Chemistry*, Academic Press, London/New York 1965, S. 153–63.
- ¹³ P. A. CHOPARD, *Chimia* 20 (1966) 423.
- ¹⁴ P. A. CHOPARD, V. M. CLARK, R. F. HUDSON und A. J. KIRBY, *Tetrahedron* 21 (1965) 1961.

Betrachtungen zur Emulsionspolymerisation*

Von URS SOLLBERGER

Forschungsabteilung Chemikalien, Sandoz AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Taking the recent literature into account some physico-chemical aspects of emulsion polymerization are discussed. Micelle formation and hydration depend very specifically on the chemical constitution of the emulsifying molecule. This is shown by some examples.

Together with manufacturing considerations there is evidence of a strong correlation between the constitution of the emulsifying agent and the technological properties of the polymer.

1. Aufbau hochmolekularer Dispersionssysteme

Bei der Erzeugung von Polymerdispersionen mit optimalen kolloidchemischen Eigenschaften spielen grenzflächenaktive Stoffe eine erhebliche Rolle.

* Eingegangen am 3. April 1967.

In den Jahren nach 1930 beschäftigten sich zahlreiche Autoren, wie H. FIKENTSCHER¹, W. D. HARKINS u. a.², W. V. SMITH und R. H. EWART³, R. N. HAWARD⁴, um nur einige zu nennen, mit dem Mechanismus und der Kinetik der Emulsionspolymerisation. Zusammenfassende und erweiterte Darstellungen dieser Erkenntnisse wurden in letzter Zeit von E. BARTHOLOMÉ, H. GERRENS, R. HERBECK und W. M. WEITZ⁵, H. FIKENTSCHER, H. GERRENS und H. SCHULLER⁶, H. FIKENTSCHER⁷ veröffentlicht.

¹ H. FIKENTSCHER, *Angew. Chem.* 51 (1938) 433.

² W. D. HARKINS u. a., *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1428; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 217.

³ W. V. SMITH u. a., *J. Chem. Physics* 16 (1948) 592.

⁴ R. N. HAWARD, *J. Polymer Sci.* 4 (1949) 273.

⁵ E. BARTHOLOMÉ u. a., *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 334.

⁶ H. FIKENTSCHER u. a., *Angew. Chem.* 72 (1960) 856.

⁷ H. FIKENTSCHER, *Kunststoffe* 53 (1963) 734.

Die Additionspolymerisation von emulgierten, äthylenisch ungesättigten Monomeren wird bei Zerfall eines Initiatorsystems durch die entstehenden Radikale gestartet. Polymerisationsort für Monomere mit geringer Löslichkeit in der kontinuierlichen wässrigen Phase ist die Emulgatormicelle. Mit zunehmender Hydrophilität des Monomeren (z.B. Styrol $\rightarrow$ Vinylacetat $\rightarrow$ Acrylsäure) verlagert sich die Polymerisationsreaktion aus der Micelle heraus in die wässrige Phase selbst. Nach H. V. TARTAR⁸ und W. D. HARKINS² beteiligen sich durchschnittlich etwa 40 bis 100 Emulgatormoleküle an der Bildung einer Micelle. Die Micellen nehmen Monomermoleküle in sich auf, welche dort je nach ihrer Polarität eine Orientierung erfahren⁹ und in dieser Lage zur Additionsreaktion angeregt werden. Dabei blähen sich die Emulgatormicellen – der Durchmesser für Kugelmicellen beträgt etwa $36 \text{ \AA}$ ¹⁰ – durch die darin fortschreitende Polymerisation auf und schwimmen schließlich als Latexteilchen im kontinuierlichen wässrigen Medium. Der ursprünglich vorhandene Emulgator wird – je nach seiner Ansatzkonzentration – in mehr oder weniger zusammenhängender molekularer Schicht auf der Oberfläche der Latexpartikel adsorbiert sein. Sein kolloidchemisches Verhalten (Hydratation usw.) bestimmt weitgehend die Stabilität des gesamten Latex.

Zur Erzeugung feinteiliger Latices ist daher eine möglichst hohe Anzahl Emulgatormicellen notwendig.

Die Fähigkeit der Micellbildung ist eine Eigenschaft oberflächenaktiver Stoffe. Allgemein wird durch Zusatz von Tensiden zu wässrigen Lösungen deren Oberflächenspannung bis zu einem gewissen Grenzwert erniedrigt. Nach H. LANGE¹¹ und Raphael¹² liegt dieser für Alkylsulfate (Na-Salz) und Alkyl-(aryl-)polyglykoläther bei etwa 30–35 dyn/cm (bei 50°C bzw. 25°C gemessen). D. G. DAVIES und CH. R. BURY¹³ bezeichnen die Konzentration, oberhalb derjenigen kein weiteres Absinken der Oberflächenspannung beobachtet werden kann, oder anders gesagt, oberhalb derjenigen die Micellbildung beginnt, als kritische Micellkonzentration (CMC). Diese spezifische Stoffkonstante ist von der molekularen Konstitution der oberflächenaktiven Substanz abhängig.

Aus anwendungstechnischen Gründen werden in der Praxis vielfach Kopolymerdispersionen aus wenig wasserlöslichen Monomergemischen und mit möglichst geringer Teilchengröße ($< 0,5 \mu$) bzw. möglichst großer Teilchenzahl bevorzugt. Emulgatoren mit kleiner CMC können diese Forderung erfüllen.

In solchen Fällen liefert demnach die CMC ein brauchbares Kriterium zur Bewertung und Wahl des zu verwendenden Emulgators.

⁸ H. V. TARTAR, *J. Colloid Sci.* 14 (1959) 115.

⁹ E. GÖTTE, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56 (1950) 672.

¹⁰ G. S. HARTLEY u. a., *Proc. Roy. Soc.* 168 (1938) 420; *Kolloid-Z.* 88 (1939) 22.

¹¹ H. LANGE, vgl. K. LINDNER, *Tenside, Textilhilfsmittel, Waschroststoffe*, S. 1332 (1964).

¹² RAPHAEL, *1^{er} congrès mondial de la détergence*, Paris, vol. 1, S. 52 (1964).

¹³ D. G. DAVIES und CH. R. BURY, *J. Chem. Soc.* 1930, 2263.

2. Bau des Emulgators

Emulgatoren sind wasserlösliche, mehr oder weniger polare Verbindungen mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil. Ein optimal ausgewogenes Verhältnis dieser beiden Anteile qualifiziert eine Substanz als Emulgator für die Emulsionspolymerisation. Die hydrophile Gruppierung bestimmt gleichzeitig den Ladungscharakter und damit die allgemein bekannte Klasseneinteilung des gesamten Moleküls in anionaktive, kationaktive, amphotere und nichtionogene Emulgatoren.

H. HOPFF und J. FÁKLA¹⁴ zeigen am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid Zusammenhänge auf, die zwischen Emulgatorkonstitution und Polymerisationsverlauf sowie den resultierenden Eigenschaften des Polymerisates bestehen. Die Wirksamkeit von Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Salzen von Fettsäuren nimmt mit der Kettenverlängerung des linearen Alkylrestes von C_8 nach C_{18} zu. Ungesättigte Alkylreste, wie z.B. Oleyl-, üben einen hemmenden Einfluß aus, der ungefähr proportional mit der Zahl der Doppelbindungen pro Molekül zunimmt. Ähnliche Beobachtungen stammen von C. W. CARR u. a.¹⁵ und J. W. WILSON u. a.¹⁶ In der Arbeit von H. KÖLBEL, D. KLAMANN und P. KURZENDÖRFER¹⁷ sind Beziehungen zwischen Molekülbau, Oberflächenaktivität und Micellbildung dargestellt. Der Bau des hydrophoben Molekülteils beeinflusst maßgebend die Micellbildung (CMC):

Bei linearen Ketten ist mit steigender C-Zahl eine stetige Abnahme der CMC zu beobachten, wogegen bei entsprechenden Isomeren der umgekehrte Effekt erscheint. Ein aromatischer Kern in Alkyl-aryl-Verbindungen entspricht etwa einer formalen Kettenverlängerung um 3 bis 4 C-Atome¹⁸. Im Gegensatz zu Verzweigungen der Alkylketten ergibt die Dialkylierung des Benzolkerns eine Verstärkung der hydrophoben Natur der Verbindung.

Über oberflächenaktive Eigenschaften von nichtionogenen Emulgatoren vom Typus Alkyl-(aryl-)polyglykoläther geben die am III. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe (Köln 1960) von W. LUCK¹⁹, H. LANGE²⁰ und J. BOLLE²¹ vorgetragenen Arbeiten eine breite Übersicht. Im Gegensatz zu den ionischen Verbindungen besitzen nichtionogene Emulgatoren eine schwächere Polarität. Parallel dazu findet man veränderte Hydratationsverhältnisse:

¹⁴ H. HOPFF und J. FÁKLA, *Makromol. Chem.* 88 (1965) 54.

¹⁵ C. W. CARR u. a., *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 191.

¹⁶ J. W. WILSON u. a., *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 530.

¹⁷ H. KÖLBEL u. a., *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe*, Köln, Band 1, S. 1 (1960).

¹⁸ R. G. PAQUETTE u. a., *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 686.

¹⁹ W. LUCK, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 264 (1960).

²⁰ H. LANGE, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 279 (1960).

²¹ J. BOLLE, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 294 (1960).

Tabelle 1

Verbindung	CMC mMol/Liter	Temperatur °C	Methode	Literatur
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	8,1	25	Leitfähigkeit	24
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	8,1	25	Leitfähigkeit	24
$C_{11}H_{23}COONa$	26	25	Färbung	25
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OSO_3Na$	0,46	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OCH_2COONa$	0,15	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{5,5}OCH_2COONa$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23

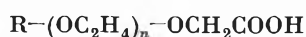
Die Hydrathülle kann man sich in Tropfenform, ausgebildet um die ganze Polyglykolätherkette mit Schwerpunkt gegen deren Ende hin, vorstellen. Dagegen wird sich im Falle ionogener Gruppen die Wasserhülle in Kugelform um den Ladungsmittelpunkt konzentrieren.

Diese Gesichtspunkte lassen die Zusammenhänge mit der guten Elektrolytverträglichkeit von nichtionogenen Polymerdispersionen deutlich werden.

Die Wirksamkeit dieser Emulgatoren, gemessen an der Höhe des Molekulargewichtes des Polymerisates, ist im Vergleich zu anionaktiven Verbindungen allerdings etwas niedriger¹⁴.

Salze von Äthercarbonsäuren und beschränkt auch Polyglykoläthersulfate vereinigen weitgehend die Eigenschaften von anionaktiven und nichtionogenen Emulgatoren in ein und demselben Molekül.

Äthercarbonsäuren der Formel



R = Alkyl C_{8-20} , Alkylaryl C_{12-24}

n = 1–40

lassen sich technisch aus Alkyl- bzw. Alkylarylpolyglykolätheralkoholen durch Reaktion mit einem Alkalisalz der Chloressigsäure in Gegenwart von Alkalihydroxyd einfach herstellen²². Der Molekülbau läßt den ionischen Doppelcharakter erkennen. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen nichtionogener Polyglykoläther, die infolge Dehydratation (Trübungserscheinung) eine Einbuße ih-

rer Wirksamkeit erleiden – grobteilige Polymerdispersionen durch Teilchenaggregationen –, zeigen Lösungen entsprechender Salze von Äthercarbonsäuren diese Eigenschaft nicht.

Durch geeignete Wahl der Alkyl- oder Alkylarylreste sowie durch Variation des Oxäthylierungs- und Carboxymethylierungsgrades lassen sich monomer- oder monomergemisch-spezifische Emulgatoren herstellen. Aus Untersuchungen von K. THEIMER und Mitarbeiter²³ geht hervor, daß die CMC von Polyglykoläthern und Äthercarbonsäuresalzen tiefer liegen als diejenigen von sulfatierten und sulfonierten Tensiden (Tabelle 1). Die Autoren führen diesen Umstand auf das Fehlen stärkerer elektrischer Ladungen bei den erstgenannten Verbindungen zurück.

Sowohl Oxäthylierung als auch Carboxymethylierung erniedrigen die CMC (Tabelle 2). Nach K. THEIMER²³ übt besonders letztere Reaktion einen um etwa Faktor 4 stärkeren Einfluß aus als jene.

L. HSIAO u. a.²⁶ schreiben den Polyglykoläthermolekülen eine schwache positive Ladung zu (Oxoniumionen). Entsprechende Elektrophoreseversuche weisen ebenfalls darauf hin²³.

Die zu Micellen zusammengelagerten Moleküle zeigen geringeren kationaktiven Charakter, was auf eine Selbstabschirmung der Molekülaggregate hindeutet. Elektrolyte wirken demnach hauptsächlich auf Einzelmolekel ein und werden auf die Micellen einen geringeren Einfluß

Tabelle 2

Verbindung	CMC mMol/Liter	Temperatur °C	Methode	Literatur
$(C_5H_{11})_2 \text{C}_6\text{H}_4 (OC_2H_4)_{10}OH$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23
$(C_5H_{11})_2 \text{C}_6\text{H}_4 (OC_2H_4)_{8,5}OCH_2COONa$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{18}H_{35}(OC_2H_4)_{22}OH$	0,02	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{18}H_{35}(OC_2H_4)_{12}OCH_2COONa$	0,03	20–22	Oberflächenspannung	23

²² Schweizer Pat. 329 038 (1954/58), DBP 974 011 (1955/60). Schweizer Pat. 347 355 (1956/60), DBP 1 057 785 (1957/61), Sandoz.

²³ K. THEIMER und Mitarbeiter, unveröffentlichte Berichte.

²⁴ R. J. WILLIAMS u. a., *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 728.

²⁵ H. B. KLEVENS, *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 30 (1953) 74.

²⁶ L. HSIAO, H. N. DUNNING und P. B. LORENZ, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 657.

ausüben. Dadurch wird das Eintreten von Tensidmolekülen in Micellen erleichtert und andererseits die CMC erniedrigt. Die Vorstellung bietet auch eine Erklärung für die erheblich höhere Elektrolytbeständigkeit von nichtionogenen oder mit Äthercarbonsäuren hergestellten Polymerlatices.

3. Polymerisationstechnik und Teilchengröße

Die Herstellung von Polymerdispersionen erfolgt nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren, wobei letztere infolge der Vielfalt der Kopolymerisattypen industriell größere Bedeutung besitzen. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Erfordernisse ist es wichtig, die Verteilungsfunktion der Latexpartikel durch Prozeßsteuerung zu kontrollieren.

Monomerzulauf zu der wässrigen Emulgator-Initiator-Lösung liefert Polymerdispersionen mit großer innerer Oberfläche, also mit einer großen Anzahl relativ kleiner Teilchen. Die Größenverteilung ist annähernd monodispers.

So können mit Salzen von Äthercarbonsäuren als Emulgatoren 30–50prozentige Acrylester-, Styrol- u.a. Kopolymerdispersionen mit durchschnittlichen Teilchengrößen von 0,1 bis 0,05 μ und 50- bis 60prozentige Schutzkolloid-freie Polyvinylacetatdispersionen mit Partikelgrößen von 0,3 bis 0,5 μ hergestellt werden.

K. HOFER²⁷ bestimmte die Teilchengröße mit Hilfe der Methode der Trübungsmessung. Durch mathematische²⁸ und graphische Auswertungen konnte er die Größenordnung dieser Teilchen abgrenzen. Bei Teilchenabmessungen im Lichtwellenlängenbereich besteht eine lineare Beziehung zwischen Trübung und Teilchenradius²⁸.

Der hie und da beobachtete Perlmutterglanz von in Glasgefäßen aufbewahrten Polymerdispersionen ist nach W. LUCK u.a.²⁹ auf eine außerordentlich einheitliche Teilchengröße zurückzuführen. Danach fügen sich die Teilchen an den Gefäßwandungen kristallgitterartig aneinander, was schließlich diese Erscheinung des Interferenzfarb-effektes ergibt.

Beim Emulsionszulauf, also dem Verfahren mit Vor-emulgierung des gesamten Ansatzes, resultieren im Falle hoher Emulgatorkonzentrationen Polymerisate mit stark polydisperser Größenverteilung. Diese Technik liefert im allgemeinen stabile Dispersionen.

Selbstverständlich sind weitere Prozeßvariable, wie pH-Einstellung, Reaktionstemperatur, Rührgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Monomerzugabe, von entscheidender Bedeutung auf die Kinetik und die Eigenschaften der Polymerisationsprodukte.

4. Technologische Aspekte

Die anwendungstechnischen Eigenschaften einer Polymerdispersion werden u. a. durch folgende Faktoren festgelegt:

- Monomere und deren Kombination,
- kolloidchemischer Aufbau (Teilchengröße und Größenverteilung).

Für viele Anwendungszwecke sind feinteilige, monodisperse Kunststofflatices erwünscht. Beispielsweise werden heute bei der Zurichtung von Ledern mit loser Struktur Imprägnierungsverfahren angewandt. Dabei lagert man Polymerteilchen in die losnarbigen Schichten ein und füllt diese auf. Die Eindringtiefe ist u. a. eine Funktion der Größenordnung der Partikel (etwa 0,05 μ). Es gelingt, durch derartige Einlagerung von geeigneten Polymerisaten eine Verbesserung der Reißfestigkeit von 50 bis 90% zu erzielen³⁰. Bei Verwendung von gröberen Dispersionen ($> 0,2 \mu$) können die Latexteilchen lediglich an der Oberfläche der primären Kollagenfasern adsorbiert werden, deren Abstand etwa 0,5 μ beträgt. Ähnliche Verhältnisse sind bei der Kunstharzleimung von Papiermassen (neuerdings werden auch kationaktive Latices verwendet) und der Herstellung von Faser-vliesen anzutreffen. Daneben ist die Papierindustrie ein Großverbraucher von relativ feinteiligen Dispersionen (0,1 bis 0,3 μ) zum Streichen und Beschichten von verschiedenen Papiersorten.

Im Textildruck verarbeitet man pigmentierte, schutzkolloidhaltige Dispersionen zusammen mit Lösungsmitteln und gegebenenfalls Verdickungsmitteln zu Druckpasten.

Die wohl größte Menge an Polymerdispersionen gelangt auf dem Gebiet der Anstrichmittel zum Einsatz. Ausreichende Lagerstabilität und Verträglichkeit mit Pigmenten, Füllstoffen, Lösungsmitteln usw. kennzeichnen diese Erzeugnisse. Gemische aus Schutzkolloiden und Emulgatoren verschiedenen Typs ermöglichen es, die kolloidalen Eigenschaften über einen weiten Bereich zu variieren und den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Beispielsweise kann durch geringe Partikelgröße ($< 0,2 \mu$) des Bindemittels ein hoher Glanz des Anstrichfilms erzielt werden. Mit zunehmendem Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen erleiden die getrockneten Filmschichten starke Wasserquellung. Im Gegensatz zur Verwendung von Äthercarbonsäuren werden beim Einsatz von Sulfonaten und Sulfaten als Polymerisationsemulgatoren schlechte Filmhaftung und in Anwesenheit von unedlen Metallen Korrosionserscheinungen festgestellt³¹.

Die Mitteilungen der Herren K. HOFER und K. THEIMER von der Firma Sandoz AG, Basel, werden bestens verdankt.

²⁷ K. HOFER, unveröffentlichte Berichte.

²⁸ H. A. STUART, *Das Makromolekül in Lösung*, Band II, Springer-Verlag, 1953.

²⁹ W. LUCK u. a., *Naturwiss.* 50 (1962) 485, 494.

³⁰ V. J. JELISEJEVA, *Das Leder* 1963, 193.

³¹ G. SCHULZ, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 64 (1962) 331.

Betontechnologie – Standortbestimmung für die Schweiz*

Von ULRICH TRÜB

Technische Forschungs- und Beratungsstelle der Schweizerischen Zementindustrie, Wildegg

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Some important relationships between cement-content, consistence and compressive strength of concrete are discussed on the basis of the fundamental law of the influence of the water-cement ratio. These relationships are rather complex, and they are in general not exactly understood by the men on the site. Consequently, the findings of modern concrete research are not at all or not enough taken into consideration.

The principles of concrete mix design are shortly described. With this method, the properties of fresh and hardened concrete can be optimized as well as the costs and other factors. In this respect, the "cementpaste-batching" would be of great importance introducing new points of view on capacity, security and economy of concrete constructions. The empirical rules, still governing the practice on the site, as well as the standard regulations, are not making adequate use of the new knowledge.

Die Betontechnologie beschäftigt sich mit den Eigenschaften des frischen und erhärteten Betons. Das Fach beginnt mit der Beschreibung der Betonbestandteile und endet etwa bei jenen Angaben, die dem konstruierenden Ingenieur als Grundlage für seine Berechnungen dienen. Umrahmt wird dieses Feld von einigen Wissensgebieten, die zwar keine grundsätzlichen, aber doch vielfältig steuernde Einflüsse ausüben. Es sind dies Bautechnik, Maschinenwesen, Materialkunde, Ökonomie u. a.

Der Betontechnologe findet sich inmitten handfester Praktiker. Er pflegt eine Wissenschaft, die, am Gegenstand gemessen, von großer Bedeutung wäre, hingegen dort, wo sie nützlich sein könnte, kaum genügend beachtet wird. Die Baupraxis steckt noch tief im hergebrachten Erfahrungswissen. Manche ihrer Exponenten fühlen ihre Kreise durch den skeptischen «Theoretiker» gestört.

Die grundlegenden Fragen

Ein kurzer Bericht über den Stand und die Bedeutung der heutigen Kenntnisse muß sich auf die wegleitenden Fragen beschränken, also einer mittleren Linie folgen, die durch die Stichworte *Zementdosierung – Konsistenz – Festigkeit* gekennzeichnet ist.

Die Hauptanforderung an den frischen Beton ist die geeignete *Konsistenz*, die erlaubt, den Beton mit möglichst geringem Kraftaufwand möglichst vollständig zu verdichten.

Die Hauptanforderung an den erhärteten Beton ist eine bestimmte *Druckfestigkeit*, die bei möglichst geringem Materialaufwand möglichst hoch ausfällt und verläßlich eingehalten wird.

Diese Formulierung läßt auch die wichtige ökonomische Beurteilung erkennen, die offensichtlich nicht nur auf eine Reduktion der Zementdosierung abzielt.

Das grundlegende Gesetz

Die Anteile von Wasser und Zement im frischen Beton stehen in einem Verhältnis zueinander, das man den *Wasserzementwert* nennt. $w = W/C$ (kg/kg).

Das grundlegende Gesetz der Betontechnologie lautet: *Die Festigkeit des Betons hängt in der ersten Größenordnung ausschließlich vom Wasserzementwert ab. Je kleiner der Wasserzementwert, desto höher die Festigkeit* (bei gut verdichteten normalen Betonmischungen).

Dieses Gesetz hat der Doyen der Betontechnologen, der Amerikaner D.A. ABRAMS, 1918 postuliert. In der Folge erwies sich der Wasserzementwert immer deutlicher als die universelle Kenngröße für den Beton. Neben der Festigkeit beeinflusst er auch chemische Beständigkeit, Dichtigkeit, Frost- und Raumbeständigkeit, Schwinden, Kriechen u. a. im gleichen Sinne günstig.

Weitere Einflüsse auf die Festigkeit

Drei weitere Einflüsse auf die Festigkeit sind zu nennen:

- Das individuelle *Bindevermögen* des verwendeten Zementes hat eine unmittelbare Wirkung, die hier als konstant angesehen und nicht weiter behandelt wird.
- *Zunehmende Zementdosierung* bewirkt grundsätzlich *abnehmende Betonfestigkeit*. Der Beton besteht aus Zementstein und Zuschlagsgestein, wobei das letztere in der Regel bedeutend fester ist. Je höher also der Anteil der schwächeren Komponente, des Zementsteins, desto geringer die Festigkeit des Betons.
- *Zunehmender Durchmesser des Größtkorns* im Zuschlag bewirkt grundsätzlich *abnehmende Betonfestigkeit*. Da die Haftflächen zwischen Zementstein und Zuschlagsgestein die schwächsten Stellen im Querschnitt sind, sollten sich die Druck-, Zug- und Scherkräfte auf eine möglichst große Gesamtfläche verteilen (Verzahnungseffekt). Mit kleinerem Größtkorn ist diese Bedingung besser erfüllt.

* Eingegangen am 5. April 1967.

Erste Gegensätze

Die beiden eben genannten Einflüsse der Zementdosierung und des Größtkorns auf die Festigkeit stehen im Gegensatz zu alten Erfahrungen der Praxis.

Mit höherer Zementdosierung wird in der Regel eine höhere Festigkeit erzielt. Wie kommt es zu diesem Widerspruch? Die genannte grundsätzliche Wirkung wird durch den entgegengesetzten und offenbar stärkeren Einfluß des Wasserzementwertes überlagert.

Der Wasserzementwert nimmt nach Definition mit zunehmendem Zementgehalt ab. Gemäß dem grundlegenden Gesetz bedeutet dies Gewinn an Festigkeit.

Ähnlich bringt der Wasserzementwert den grundsätzlichen Einfluß des Größtkornes zum Verschwinden. Um die gleiche Konsistenz oder Verarbeitbarkeit zu erlangen, hat ein Beton mit grobem Zuschlagsgemisch einen geringeren Wasserbedarf als mit feinem. Bei grobem Zuschlag ist demnach der Wasserzementwert in der Regel kleiner, die Festigkeit größer.

Diese Überlagerungen von grundsätzlichen und praktisch bedingten Einflüssen sind in der Praxis wenig bekannt. Die Entwicklung des Betons läßt aber die unterdrückten grundsätzlichen Einflüsse mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. In einigen Fällen erlangen sie heute womöglich die Oberhand und stiften dann, da dem Gewohnten entgegengesetzt, einige Verwirrung.

Einflüsse auf die Konsistenz

Die Einflüsse auf die Konsistenz können gut gezeigt werden, wenn man sich den frischen Beton aus zwei Komponenten zusammengesetzt denkt, nämlich aus einer festen, dem Zuschlag, und einer flüssigen, dem Zementleim (Zementleim = Gemisch aus Zement und Wasser). Der Zementleim bildet gewissermaßen das schmierende Polster zwischen den harten Gesteinskörnern.

So gesehen bestehen zwei Möglichkeiten, den Flüssigkeitsgrad des Betons zu heben: Man verdünnt den Zementleim oder man erhöht den Anteil an Zementleim.

Die Verdünnungsmethode ist gemäß Wasserzementwert-Gesetz der Betonqualität abträglich. Trotzdem steht sie traditionsgemäß wegen oft noch ungenügenden maschinellen Einrichtungen in Anwendung.

Bei der zweiten Methode entsteht keine wesentliche Beeinträchtigung der Betonqualität. Mit der Wasserbeigabe wird gleichzeitig auch die Zementdosierung erhöht, so, daß sich der Wasserzementwert nicht verändert. Da es sich um kleine Anpassungen handelt, wird dadurch die Festigkeit kaum beeinflusst. Das Verfahren ist gleichbedeutend, wie wenn man dem Zuschlagsstoff einen vorge-mischten, konstant zusammengesetzten Zementleim zugeben würde. Es heißt deshalb «Zementleimdosierung».

Ferner wird die Betonkonsistenz durch die Kornabstufung des Zuschlages beeinflusst. Je höher die Anteile an feineren Korngruppen sind, desto besser wird die Verarbeitbarkeit der Mischung.

Der große Gegensatz

Zwischen Konsistenz und Festigkeit schwelt ein Interessenkonflikt. Der Bauunternehmer ist an einem geschmeidigen, gut verarbeitbaren Beton interessiert, der Ingenieur und die Bauherrschaft an einem Beton von hoher Festigkeit und Beständigkeit. Diese Wünsche münden zunächst in der Forderung nach mehr bzw. weniger Anmachwasser und sind unvereinbar. Die Meinungsverschiedenheit spielt sich auf der Baustelle oft sehr realistisch ab. Es wird hart um einen Kompromiß gerungen, wobei auch Argumente ins Feld geführt werden, die vom betontechnologischen weit entfernt sind und in unbestimmbaren «Erfahrungen» wurzeln. Verbürgtes wird mit Unverbürgtem durchsetzt und entwertet.

Diesem Konflikt wäre mit der vorhin beschriebenen Zementleimdosierung beizukommen. Die Betontechnik ist aber hierzulande noch nicht bereit, allgemein nach diesem Prinzip zu arbeiten.

Die Schwierigkeiten der Zementleimdosierung

Die Umstände, die sich einem reibungslosen Übergang zur Zementleimdosierung entgegenstellen, sind folgende:

- Der Feuchtigkeitsgehalt des Zuschlagmaterials, herrührend von der Sand- und Kiesaufbereitung, ist stark schwankend. Man ist in der Praxis nicht gewohnt und auch nicht dafür eingerichtet, den Wassergehalt laufend, rasch und genau zu bestimmen. Die Zementleimdosierung würde dies aber voraussetzen.
- Zur rationellen Zementleimdosierung bedarf es modifizierter Vorrichtungen, um Zement und Anmachwasser abzumessen.
- Die Zementleimdosierung kann naturgemäß nur bei freistehender Zementdosierung sinnvoll angewandt werden. Gemäß den in unserem Lande gültigen technischen Normen wird aber eine anzuwendende Betonmischung nach Zementgehalt definiert. Die Vorschrift P 300 z.B. bedeutet einen Beton mit 300 kg Portlandzement pro m³. Normenvorschriften können mitunter dem technischen Fortschritt ungebührliche Schranken setzen.

Die Streuung der Betonfestigkeit

In den letzten Jahren war auch viel vom Streuungsmaß der Betonfestigkeit die Rede. Dieses entspricht der Standardabweichung, ermittelt an einer Reihe vergleichbarer Resultate der Festigkeitsmessung.

Für die zuverlässige Bestimmung des Streuungsmaßes bedarf es einer für gewöhnliche Baustellen unmöglich hohen Zahl von Einzelbestimmungen (30 bis 50 Probekörper).

Die Größenordnung des Streuungsmaßes ist nach dem Qualitätsstandard der Baustelle bestimmt und beträgt bei gut eingerichteten und geleiteten Baustellen ungefähr 10% und bei primitiver Betonherstellung 20 bis 30% (Variationskoeffizient).

Die rechnerisch beurteilte Sicherheit eines Betonbauwerkes hängt stark vom Streuungsmaß der Festigkeit ab. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen einer kritischen Situation ist bei einem Variationskoeffizienten der Druckfestigkeit von 10% um einige Zehnerpotenzen kleiner als bei einem solchen von 20%.

Dieser bedeutungsvolle Unterschied würde eine Differenzierung des Betons nach Streuungsklassen rechtfertigen.

Konsequenzen bei der Herstellung des Frischbetons

Die Bestrebungen gehen also dahin, von Mischung zu Mischung einen Beton mit angemessener Konsistenz und mit einer bestimmten, wenig streuenden Festigkeit herzustellen. Der Wasserzementwert sollte demnach auf eine bestimmte Höhe eingestellt und mit möglichst hoher Regelmäßigkeit eingehalten werden.

Bei starrem Festhalten an der Mischrezeptur wird dieses Anliegen kaum erfüllt, da sich die veränderliche Kornzusammensetzung und der schwankende Wassergehalt des Zuschlages entsprechend auf die Konsistenz und den Wasserzementwert auswirken.

Zwei Herstellungsprinzipien ermöglichen einen Ausgleich: Dosieren auf gleichbleibende Konsistenz und Dosieren auf gleichbleibenden Wasserzementwert.

Dosieren auf gleichbleibende Konsistenz

Bei diesem althergebrachten Verfahren wird der Einfluß des schwankenden Feuchtigkeitsgehaltes des Zuschlages durch entsprechend angemessene Wasserbeigabe ausgeglichen. Als Maßstab gilt allein die gleichzuhaltende Konsistenz der Mischung. Da nun aber der Feinheitsgrad des Zementes und die Kornabstufung des Zuschlages ebenfalls direkt auf die Konsistenz einwirken, kann das Verfahren nur dann zum Ziele führen, wenn diese Größen unverändert bleiben. Entsprechende häufige Kontrollen, wenigstens bezüglich der Granulometrie des Zuschlages, sind notwendig. Bei eintretenden starken Änderungen ist es aber trotzdem kaum möglich, einen qualitativen Anschluß an die vorausgegangenen Mischungen zu finden.

Ein weiterer Nachteil der Methode ist die maßgebende Beurteilung der Konsistenz. Die vielfältigen dafür vorgeschlagenen Meßverfahren nehmen alle zu viel Zeit in Anspruch. Bei modernen Mixern mit Rührarmen kann die Konsistenz mittels der Motorenleistung vergleichsweise gut beurteilt werden.

Dosierung auf gleichbleibenden Wasserzementwert

Die Dosierung auf konstanten Wasserzementwert hat die Bedeutung eines anzustrebenden idealen Verfahrens.

In drei Stufen, die sich durch gesteigerten Aufwand für Maschinen und Meßgeräte auszeichnen, wird das Bestmögliche erreicht:

- a) Ein einfaches elektrisches Meßgerät in der Behälterwand des Mixers erlaubt den relativen Wassergehalt der Betonmischung laufend zu bestimmen. Damit kann ein Beton mit gleichbleibendem, zahlenmäßig jedoch nicht genau bekannten Wasserzementwert geliefert werden.
- b) Wird zudem der Feuchtigkeitsgehalt des Zuschlages gemessen, was ebenfalls durch elektrische oder radiologische Sonden möglich ist, so läßt sich unter Einbezug des zugemessenen Zementes und Wassers der Wasserzementwert zahlenmäßig genau berechnen.
- c) Wird zudem mit Hilfe einer Automatik die Zement- und Wasserzugabe so gekoppelt, daß immer derselbe Wasserzementwert entsteht, so ist damit die «Zementleimdosierung» verwirklicht. Die Betonherstellung wird unabhängig von einer festbleibenden Zementdosierung. Die Betonkonsistenz kann jeweils unverzüglich den Erfordernissen angepaßt werden, ohne daß wesentliche Qualitätsschwankungen eintreten. Die Forderung nach gleichbleibender Kornzusammensetzung des Zuschlages ist kaum mehr von Bedeutung.

Die Baumaschinenindustrie hat in letzter Zeit vielfältige Einrichtungen zur Lösung dieses sehr aktuellen Problems hervorgebracht. Die Verwirklichung geht schrittweise von der Großanlage bis zum kleinen Baustellenmischer.

Konsequenzen für die Betonbauweise

Aus dem Gesagten geht hervor, daß durch das Prinzip der Zementleimdosierung das Problem der harmlosen Anpassung der Konsistenz gelöst würde und daß, gemäß dem Wasserzementwert-Gesetz, eine bestimmte mittlere Druckfestigkeit zum voraus eingeplant und mit minimaler Streuung gehalten werden könnte.

Die vorausbestimmte garantierte mittlere Druckfestigkeit würde eine bessere Anpassung der Betonmischungen an die materiellen Gegebenheiten und technischen Erfordernisse ermöglichen. Die gute Kenntnis des eingehaltenen Streuungsmaßes würde ferner gestatten, den Beton entsprechend zu klassieren und belastungsmäßig auszunützen. In beiden Fällen ergäbe sich volkswirtschaftlicher Gewinn, der angesichts der Bedeutung des Betons im Bauwesen beträchtlich sein könnte.

Tatsächlich liegen hier große unerschlossene Reserven für den Betonbau versteckt, denn die heute geltenden schweizerischen Ausführungsnormen für den Betonbau weisen noch immer praktisch dieselben Festigkeitsannahmen und Sicherheitsmargen auf wie im Jahr 1935 (!). Die seit jener Zeit zu verzeichnenden bedeutenden Fortschritte in der Betontechnik können somit in unserem Lande weder konstruktiv noch ökonomisch voll genutzt werden. Diese Fortschritte sind: Verbesserungen in der Zementherstellung und in der Sandkiesaufbereitung, ge-

wichtsmäßiges Abmessen der Betonbestandteile, Verdichtung durch Vibration und entsprechende Senkung des Wasserzementwertes, vermehrte Anwendung von industriell hergestelltem Beton (Transportbeton, vorgefertigte Bauelemente). In wenigen Jahren wird man die Einführung der Zementleimdosierung hinzuzählen, ohne freilich wegen den heute geltenden Normen alle ihre Vorteile zur Geltung bringen zu können.

Die Betrachtungen zeigen, daß sich die Betontechnik noch mitten im Wandel von einer beschreibenden qualitativen Erfahrungslehre zu einer weitgehend quantitativen Wissenschaft befindet.

Literaturangaben

- WALTER H. PRICE, Factors Influencing Concrete Strength, *J. Amer. Concr. Inst.* 1951 (February)*.
S. POPOVICS, Relation between the Change of Water Content and the Consistence of fresh Concrete, *Mag. Concr. Res.* (London) 1962 (July).
W. A. CORDON und H. A. GILLESPIE, Variables in Concrete Aggregates and Portland Cement Paste which influence the Strength of Concrete, *J. Amer. Concr. Inst.* 1963 (August).
K. WALZ, *Anleitung für die Zusammensetzung und Herstellung von Beton mit bestimmten Eigenschaften*, Berlin/München 1963.
W. H. TAYLOR, *Concrete Technology and Practice*, New York 1965.

* *Journal of the American Concrete Institute*, die klassische Zeitschrift der Betontechnologie, erscheint seit 1905.

Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung*

Von ROBERT ANGST und MAX BREM

Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Schweizerischen Sprengstoff-Fabrik AG, Dättlikon AG

Professor August Guyer gewidmet

Summary

One of the most delicate problems of purifying waste water is undoubtedly the treatment of such waters emanating from nitric operations, particularly in connection with TNT manufacturing.

Thorough and careful investigations focussing on the nature of sewage substances and its concentration preceded hard development work relating to the adsorption process of activated carbon. Of course, analytical methods of control had to be elaborated, too.

Since no doubt existed about the inefficacy of microbiological purification methods, chemical processes were modified and improved to such an extent as to reduce the formation of by-products during nitration as much as possible in order that they appear in the waste water in a high concentration. Thus, the highly concentrated by-products can easily be conveyed to the adsorption process of activated carbon.

Waste waters from nitration operations can completely and continually be decolourized and deprived from sewage substances by means of percolation through granulated activated carbon. One m³ of waste water requiring 1 to 2 kg of activated carbon, this procedure proves to be more economical than that of total evaporation.

Einleitung

Die Reinigung der intensiv rotgefärbten, widerwärtigen Abwässer aus der Trotylfabrikation ist wohl eines der schwierigsten Probleme auf dem Gebiete der Reinigung industrieller Abwässer. Neben dem enorm fischtoxischen α -Trinitrotoluol enthalten diese Abwässer die durch Sulfitbehandlung chemisch umgewandelten isomeren, asymmetrischen Trinitrotoluole in Form von Natriumsalzen der Dinitrotoluolsulfosäuren.

Da das Trinitrotoluol durch stufenweise Nitrierung von Toluol hergestellt wird und auch die Mononitro- und Dinitrostufe einer abwasserintensiven Alkaliwäsche unterworfen werden, muß das Problem der Abwässer aus einem Nitrierbetrieb in seiner Gesamtheit betrachtet werden, zumal in den letzten Jahren eine deutliche Verlagerung von Sprengstoffen auf chemische Zwischenprodukte und damit auf die Mono- und Binitrierung von Toluol, Xylole, höheren Homologen und substituierten Aromaten unverkennbar ist.

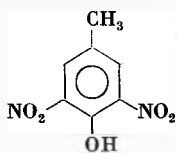
Die Kenntnis der entstehenden Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und der Zusammensetzung der anfallenden Abwässer ist daher für jegliche Abwasserreinigungsmaßnahme von grundlegender Bedeutung.

1. Nebenprodukte bei der Mononitrierung von Aromaten

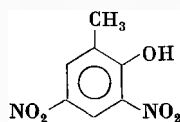
Bereits bei der Nitrierung von *Benzol*, welche praktisch quantitativ verläuft, treten als Nebenprodukte etwas *m*-Dinitrobenzol, Spuren von Dinitrophenol und geringe Mengen pechartiger Substanzen auf.

Durch Nitrierung von *Toluol* mittels einer Nitriersäure mit 28 bis 32% HNO₃ und 52 bis 56% Schwefelsäure entstehen die drei isomeren Nitrotoluole stets nebeneinander mit Ausbeuten von 97% der Theorie. Je nach Arbeitsbedingungen fallen 0,5 bis 1,5 Gew.-% laug unlösliche Nebenprodukte an, welche bei der destillativen Auftrennung der Isomeren zu Explosionen Anlaß geben können. Aus den alkalischen Waschwässern konnten die nachstehenden Verbindungen isoliert und identifiziert werden:

* Eingegangen am 6. April 1967.



75 bis 90%
3,5-Dinitro-1-methyl-
4-oxybenzol
Smp. 82 bis 83°



10 bis 25%
3,5-Dinitro-1-methyl-
2-oxybenzol
Smp. 85 bis 89°

Die bei der Nitrierung von höhern, alkylierten Aromaten isolierten Nebenprodukte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, welche Art von Verbindungen im Abwasser des Nitrierbetriebes zu erwarten sind.

Tabelle 1. Isolierte Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten

Edukt	Isolierte Nebenprodukte bei der Mononitrierung ¹
<i>o</i> -Xylol	3,5-Dinitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol 5-Nitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol 4,5-Dinitro-1,2-dimethylbenzol
<i>p</i> -Xylol	<i>p</i> -Tolualdehyd <i>p</i> -Toluylsäure
Tetralin	5,7-Dinitro-6-oxytetralin 7-Nitro-6-oxytetralin
<i>m</i> -Kresol	2,6-Dinitro- <i>m</i> -kresol 2,4-Dinitro- <i>m</i> -kresol 2-Methyl-1,4-benzochinon

Der nächste Schritt bestand nun darin, abzuklären, welche Faktoren für die Bildung der nitrophenolischen Körper verantwortlich sind, mit dem Ziel, jene Bedingungen zu finden, durch welche diese abwasserbelastenden Nebenkörper auf ein Minimum reduziert werden könnten.

Diese systematische Untersuchung wurde bei der Mononitrierung von *o*-Xylol durchgeführt und als über-

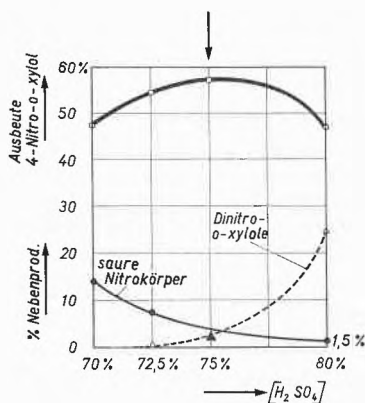


Abb. 1. Bildung von Nebenprodukten bei der Mononitrierung von *o*-Xylol in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration

¹ Diese Angaben verdanken wir Herrn ROBERT BRUNNER; die diesbezüglichen Arbeiten gehen zum Teil bis ins Jahr 1939 zurück.

raschende Tatsache festgestellt, daß allein die Schwefelsäurekonzentration einen maßgebenden Einfluß auf die Bildung der nitrophenolischen, sauren Nitroverbindungen hat, wobei die Entstehung von Dinitroxylolen entgegengesetzt verläuft. Während die Bildung von Dinitrokörpern bei niedriger Schwefelsäurekonzentration gänzlich verhindert werden kann, läuft der Gehalt an nitrophenolischen Verbindungen gegen einen Grenzwert von 1,5%. Bei optimalen Ausbeuten an 4-Nitro-*o*-xylol wird das Abwasser mit 4% sauren Nitrokörpern belastet.

Für die Abwassersanierungsmaßnahmen ist wesentlich, daß die nitrophenolischen, wasserlöslichen Verbindungen durch Verfahrensänderung nicht eliminiert werden können. Hingegen ist es durch innerbetriebliche Maßnahmen gelungen, die Menge auf ein Minimum zu beschränken, indem bei optimaler Schwefelsäurekonzentration nitriert und aus den konzentrierten, alkalischen Waschwässern durch Ansäuern die Hauptmenge der Nitrophenole als brennbares Öl abgeschieden wird.

Ebenso konnte bei der Herstellung von Trinitrotoluol eine wesentliche Verbesserung der Abwasserverhältnisse erreicht werden. An Stelle des althergebrachten Verfahrens der Sulfidbehandlung zur Elimination der asymmetrischen Isomeren ist die Kristallisation aus Salpetersäure getreten, und damit sind die bordeauxrot gefärbten Abwässer verschwunden.

2. Abwasseruntersuchung

Neben der mengenmäßigen Erfassung der anfallenden Abwässer aus dem Nitrierbetrieb war auch eine qualitative und womöglich quantitative Analyse der Abwasserinhaltsstoffe notwendig.

Neben der Bestimmung von pH-Wert, optischer Dichte, Abdampfdruckstand und *cod*-Wert hat sich die nachstehend skizzierte Analysenmethode in der Praxis gut bewährt.

- *Wasserdampf-flüchtige Anteile*: Die Abwasserprobe wird neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mittels Äther extrahiert und der Extrakt gaschromatographisch untersucht.
- *Extraktion*: 200 ml saures Abwasser werden mit 100 ml Benzol im Extraktionsapparat 48 Stunden lang extrahiert und der Anteil benzollöslicher Verbindungen in mg/l angegeben.
- *Säulenchromatogramm*: Zur Auftrennung der neutralen und sauren Nitrokörper, wird der Benzolextrakt an 25 g Alox chromatographiert. Die neutralen Nitrokörper werden mit Benzol, die nitrophenolischen Verbindungen mit Äthanol/Ammoniak eluiert.
- *Papierchromatogramm*: Die sauren Nitrokörper werden in einem zweidimensionalen Papierchromatogramm vollständig aufgetrennt und mit Testsubstanzen identifiziert. Eine halbquantitative Auswertung kann anhand eines eindimensionalen 15-cm-Chromatogramms mittels Auswertzusatz zum Zeiß-Spektralphotometer PMQ-II erfolgen.
- *Kolorimetrische Bestimmung von α -Trinitrotoluol*: Die Benzoleluate des Aloxchromatogramms werden durch Azeotropdestillation in eine wässrige Phase übergeführt und nach Zusatz von alkalischem Sulfiteagens bei 505 m μ kolorimetrisch ausgemessen. Mittels Eichkurven und Testlösung wird der Gehalt an α -Trinitrotoluol ermittelt.

- *Dünnschichtchromatogramm*: Das Benzoleluat mit den neutralen Nitrokörpern kann mittels Dünnschichtchromatographie oder auf acetyliertem Papier aufgetrennt werden, wobei die isomeren Tri- und Dinitrotoluole nachgewiesen werden können.

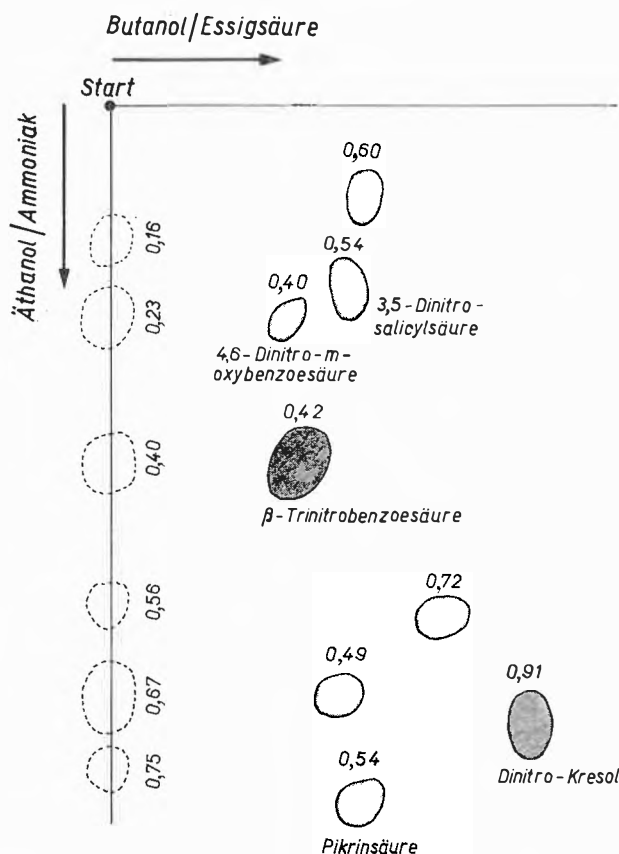


Abb. 2. Zweidimensionales Papierchromatogramm der sauren Nitrokörper. Fließmittel: Butanol/Eisessig und Äthanol/Ammoniak

Mit dieser Analysenmethode konnten *weitere Inhaltsstoffe* des Abwassers identifiziert und halbquantitativ bestimmt werden; es handelt sich um:

4,6-Dinitro-m-oxybenzoesäure
3,5-Dinitrosalicylsäure
β-Trinitrobenzoesäure
Pikrinsäure
3,4-Dinitrotoluol
β-Trinitrotoluol
γ-Trinitrotoluol

neben drei weiteren, noch nicht identifizierten sauren Nitrokörpern.

3. Mikrobiologische Abbauprobversuche²

Es sollte zunächst geprüft werden, wie sich das intensiv gelbgefärbte Abwasser der Nitrierbetriebe in einer kommunalen Kläranlage verhalten würde. Zu diesem

² Die Durchführung dieser Untersuchung verdanken wir Herrn PD Dr. WUHRMANN, EA WAG.

Zwecke wurde das Abwasser neutralisiert und in einer Verdünnung von 1 : 50 mit Abwasser der Stadt Zürich auf einer Modellanlage im Werdhölzli der biologischen Reinigung unterworfen. Es konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Störung der Belebtschlammanlage festgestellt werden. Wie aus der Untersuchung des Abflusses der Modellanlage hervorging, waren bezüglich *Farbe* und *Toxizität* gegenüber Forellen keine merklichen Veränderungen zu verzeichnen. Der Gehalt an benzollöslichen, *organischen* Substanzen betrug noch 10 bis 30 mg/l gegenüber einer Konzentration von 20 bis 50 mg/l im verdünnten, unbehandelten Abwasser. Das α-Trinitrotoluol ließ sich im mikrobiologisch abgebauten Abwasser mit 0,3 bis 0,5 mg/l gerade noch analytisch nachweisen, während die Anfangskonzentration 2,4 bis 4,4 mg/l betrug. Bei den sauren Nitrokörpern konnte ein vollständiger Abbau der β-Trinitrobenzoesäure beobachtet werden, wogegen eine ganze Reihe von weiteren Körpern vollständig unverändert blieben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die mikrobiologische Reinigung der Abwässer aus einem Nitrierbetrieb in Kombination mit häuslichen Abwässern keine Veränderung bezüglich Toxizität und Farbe bewirkt, hingegen ein spezifischer Abbau von α-Trinitrotoluol und β-Trinitrobenzoesäure eintritt. Eine Zuleitung dieses industriellen Abwassers erwies sich daher als vollkommen sinnlos, weshalb nach einer andern Reinigungsmöglichkeit gesucht werden mußte.

4. Abwasserreinigung durch Absorption an Aktivkohle

Nach der technischen Realisierung verschiedener wirksamer Vorbehandlungen betrugen die täglich anfallenden Mengen an Abwasser aus dem Nitrierbetrieb noch 60 bis 80 m³ mit folgenden typischen, durchschnittlichen Daten:

pH-Wert	1,6
Optische Dichte bei 400 mμ, Verdünnung 1 : 10	0,100 bis 0,800
Benzolextrakt	750 mg/l
α-Trinitrotoluol	10 mg/l
COD-Wert	2320 mg/l

Orientierende Tastversuche an diesem Abwasser zeigten, daß durch Behandlung mit 0,5 bis 1,0 Gew.-% pulverisierter Aktivkohle eine signifikante bis vollständige Entfärbung erreicht werden kann.

Auf Grund von eingehenden theoretischen, verfahrenstechnischen und auch wirtschaftlichen Studien resultierte die Erkenntnis, daß ein Adsorptionsverfahren an Aktivkohle zur Zeit wohl die einzig brauchbare und wirksame Methode darstellt, um eine endgültige Sanierung der Abwasserverhältnisse zu erreichen.

Bei der Adsorption einer flüssigen Phase an einem festen Adsorbens sind drei verschiedene Verfahrensprinzipien anwendbar:

- Das *Batch-Verfahren* oder die Kontaktadsorption, wobei das Adsorbens in Pulverform mit der Lösung vermischt und die Suspension anschließend in eine feste Phase (beladenes Adsorbens) und eine flüssige Phase aufgetrennt wird.
- Die *Perkolation* oder Festbettadsorption als halbkontinuierliches Verfahren. Vom Abwasser aus betrachtet ist das Verfahren kontinuierlich, während die beladene feste Phase chargenweise ausgetauscht werden muß.
- *Vollkontinuierliches Verfahren*, bei welchem auch die feste Phase bewegt wird. Diese Methode ist zwangsläufig mit einem hohen und komplizierten apparativen Aufwand verbunden.

Die Adsorption ist ein relativ rasch ablaufender physikalischer Vorgang, welcher wenigstens in zwei Stufen erfolgt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes bildet die Diffusion des Adsorbates von der Aktivkohlenoberfläche zum Adsorptionsgebiet im Innern des Partikels. Durch die Erhöhung der Temperatur kann die Diffusionsgeschwindigkeit gesteigert werden. In der Praxis empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur nur soweit zu erhöhen, als zur Erreichung einer Viskosität von 6 Centipoise notwendig ist, weil andernfalls eine Abnahme der Beladungskapazität der Kohle in Kauf genommen werden muß. Hingegen ist der Einfluß des pH-Wertes ganz enorm; es zeigte sich, daß stark mineralisaure Abwässer weit besser entfärbt werden als vorneutralisierte Proben. Die Verteilung des Adsorbates zwischen Lösung und Adsorbens im Gleichgewichtszustand und unter isothermen Bedingungen wird in ihrer graphischen Darstellung als *Adsorptionsisotherme* bezeichnet.

Da in der Abwassertechnik verdünnte Lösungen und begrenzte Konzentrationsbereiche vorliegen, resultieren gewöhnlich lineare Isothermen, welche dem Gesetz von FREUNDLICH gehorchen:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{1/n} \quad \text{oder} \quad \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

x = Menge des adsorbierten Farbstoffes

$\frac{m}{x}$ = Gewicht im Gleichgewicht (Menge des adsorbierten Farbstoffes pro Gewichtseinheit der Aktivkohle)

c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach der Adsorption

K und n = Konstanten

Die Konzentrationsbestimmungen können in erster Annäherung und sehr rasch durch Messung der *optischen Dichte* bei einer Schlüsselwellenlänge von 400 m μ vorgenommen werden, da bei den praktisch vorliegenden Konzentrationen das Lambert-Beersche Gesetz als erfüllt betrachtet werden kann und die Abwasserinhaltsstoffe ähnliche Adsorptionsspektren aufweisen.

Die Aufnahme und Auswertung der Adsorptionsisothermen liefert bei einem Arbeitsaufwand von zwei Stunden wertvolle praktische Daten. Für jede Anfangskonzentration und jeden gewünschten Entfärbungsgrad

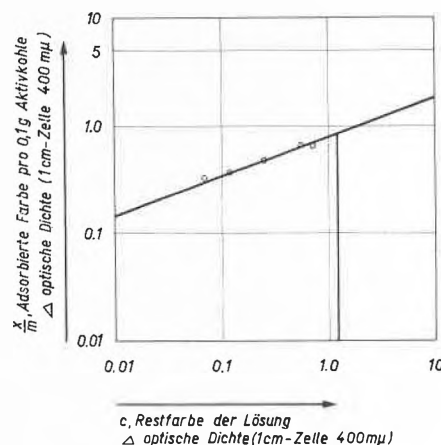


Abb. 3. Typische Adsorptionsisotherme. Aus der Isotherme berechneter Aktivkohlebedarf bei einer optischen Dichte von 1,24 = 280 g/m³ Abwasser

kann die maximale Adsorptionskapazität einer Kohle berechnet werden. In der Beurteilung verschiedener, handelsüblicher Entfärbungskohlen resultieren sehr exakte Zahlen über die relative Wirtschaftlichkeit.

Nachdem eine Vielzahl von Kohlen mit einem typischen Abwasser getestet worden waren und sowohl eine brauchbare Pulverkohle als auch eine gekörnte Kohle gefunden worden war, galt es, die Entscheidung für eines der möglichen Verfahrensprinzipien zu treffen. Aus grundsätzlichen theoretischen Überlegungen ging hervor, daß für das Kontaktverfahren mit pulverisierter Kohle aus ökonomischen Gründen eine mehrstufige Adsorption angewendet werden muß, während beim Perkulationsverfahren das Problem der Materialtransportzone nach einer Anordnung von mehreren Kolonnen in Serie ruft.

Die experimentellen Arbeiten wurden alsdann in beiden Richtungen aufgenommen, wobei sich das Perkulationsverfahren gegenüber einem zweistufigen Kontaktverfahren im Verlauf der Versuche immer mehr in den Vordergrund drängte. Entscheidend war die Tatsache, daß auf dem Markt eine gekörnte Adsorptionskohle³ gefunden wurde, welche für das spezifische Problem der Abwasserreinigung hervorragende Eigenschaften aufweist.

Die Leistungsfähigkeit des Perkulationsverfahrens unter Einsatz der CAL-Adsorptionskohle wurde in einer Modellanlage mit dem täglich anfallenden Abwasser aus dem Nitrierbetrieb geprüft und dabei die verfahrenstechnischen Daten für die Konzeption der Großanlage und Kolonnenkonstruktion ermittelt.

Die Versuchsanlage (Abb. 4) bestand im wesentlichen aus drei in Serie geschalteten Adsorptionskolonnen aus 18/8/2,5-Stahl von 100 mm Durchmesser und einer Länge von je 1500 mm. Jedes Rohr wurde mit 5,5 kg

³ Lieferant der Adsorptionskohle Typ CAL: Pittsburgh Activated Carbon Company.

gekörnter Adsorptionskohle beschickt und durch Rückspülung mit Heißwasser entgast.

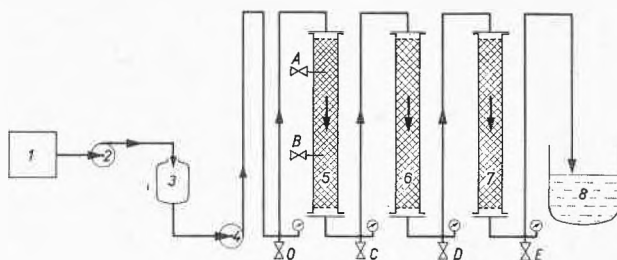


Abb. 4. Schematisches Fließbild der Modellanlage. Die Kolonnen wurden mit 30 Liter Abwasser pro Stunde beschickt, was einer Belastung von $4,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ entspricht, wobei bis zum Durchbruch aller drei Kolonnen gefahren wurde. Die an verschiedenen Probestellen vorgenommenen Konzentrationsbestimmungen durch Messung der optischen Dichte sind in Abb. 5 wiedergegeben

Die Versuche zeigten indessen, daß beim Durchbruch der ersten Kolonne (bei 1,5 m Kohleschicht) aus der dritten Kolonne kein vollständig farbloses Abwasser mehr abfließt. Dies bedeutet, daß eine Gesamtbettiefe von 4,5 m für die Maximalausnützung der Kohle nicht ausreicht.

Hingegen konnte im praktischen Dauerbetrieb gezeigt werden, daß weitgehende Konzentrations- und Belastungsschwankungen (bis maximal $16 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) ja selbst längere Betriebsunterbrüche kein Wirkungsabfall im Adsorptionsvermögen verursachen. Die Adsorptionsanlage braucht ferner keine besondere Wartung und ist kaum störanfällig.

Auf Grund der sehr eindeutigen und vielversprechenden Versuchsergebnisse wurden Planung und Bau einer *Aktivkohle-Adsorptionsanlage* für 120 m^3 Abwasser pro Tag an die Hand genommen. Es ist vorgesehen, in einem

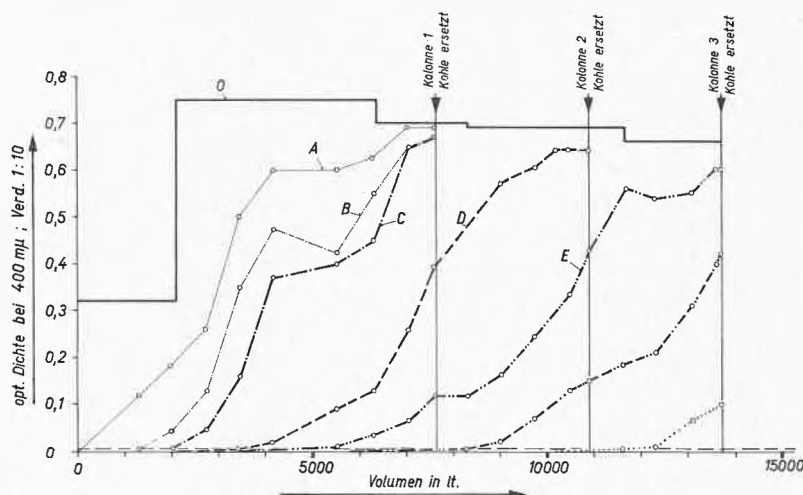


Abb. 5. Kontinuierliche Abwasserreinigung mittels Modellanlage. Optische Dichte in Funktion des durchgesetzten Abwasservolumens, gemessen an verschiedenen Entnahmestellen A bis F

Die Versuchsperiode fiel zufälligerweise mit dem Anfall von extrem hochbelastetem Chemieabwasser zusammen, wobei die Wirksamkeit und Überlegenheit des Perkolationsverfahrens deutlich zur Geltung kam. Das stark gelbgefärbte Abwasser wies im Durchschnitt eine optische Dichte von 0,560 (1-cm-Zelle, Verdünnung 1:10 bei $400 \text{ m}\mu$) auf, und der Bedarf an Aktivkohle für vollständige Entfärbung ergab folgende Zahlen:

nach Adsorptionsisotherme	970 g/m ³ Abwasser
nach Perkolationsversuch in der Modellanlage	1120 g/m ³
im Kontaktverfahren mit pulverisierter Aktivkohle	8000 g/m ³

zwei- bis dreimonatigen Zyklus mit vier Kolonnen von 6 m Länge und 130 mm Durchmesser zu fahren, wobei jede Kolonne 3 t Adsorptionskohle enthält und das Abwasser vollständig entfärbt wird. Wegen des Sprengstoffcharakters der adsorbierten Abwasserinhaltsstoffe ist eine Regeneration der beladenen Aktivkohle aus Sicherheitsgründen nicht zu verantworten. Es muß daher mit Kosten für die Adsorptionskohle von 1 bis 4 Franken pro m³ Abwasser gerechnet werden. Die Reinigungskosten für dieses hochbelastete Industrieabwasser nach dem entwickelten Aktivkohle-Adsorptionsverfahren dürften zwischen dem Kostenaufwand für die biologische Reinigung und dem der Vakuumeindampfung mittels Tauchbrenner liegen.

Eine industrielle Apparatur zur kontinuierlichen Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol*

Von J. RIETHMANN, P. SCHMIDHAUSER und H. SCHRAMEK

Chemische Entwicklungsabteilung der J. R. Geigy AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The safety hazards inherent in sulfonating aromatic nitro-compounds with fuming sulfuric acid are well known from past industrial experience. They can be avoided by

- taking up the heat of reaction in a mass of diluent added in sufficient amount to keep the temperature from reaching the point of spontaneous decomposition (adiabatic reaction),
- carrying out the sulfonation in a continuous way, thus holding at a minimum the amount of material being in reaction.

A plant for the production of *p*-nitrotoluene sulfonic acid is described which has been constructed according to these principles.

Im Zusammenhang mit dem in letzter Zeit stark angestiegenen Bedarf an optischen Aufhellern stellte sich das Problem, die Fabrikationskapazität für *p*-Nitrotoluol-sulfonsäure entsprechend zu erhöhen. Dieses Zwischenprodukt, welches durch Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol mit Oleum (rauchender Schwefelsäure) hergestellt wird, war bisher nach dem üblichen absatzweisen Verfahren in einem Kessel von 2000 Liter Inhalt mit einer Leistung von etwa 1500 kg Sulfonsäure pro Tag fabriziert worden. Die Installation mehrerer solcher Kessel nebeneinander erschien technisch schwerfällig und außerdem aufwendig; gegen eine Vergrößerung des Kesselvolumens auf beispielsweise 10000 Liter bestanden schwerwiegende Bedenken sicherheitstechnischer Art.

Die Sulfonierung von aromatischen Nitroverbindungen ist bekanntlich nicht ganz ungefährlich, weil dabei explosionsartige Zersetzungen eintreten können, was durch verschiedene Literaturstellen und Berichte aus der Industrie belegt ist¹. Es wird stets empfohlen, die Umsetzung vorsichtig, d. h. langsam, unter strenger Temperaturkontrolle, vor sich gehen zu lassen². In den *Bios Reports*³ wird beispielsweise für *o*-Nitrotoluolsulfonsäure vorgeschrieben, daß die Vermischung von Nitroaromat und Oleum 26% bei 20 bis 25°C, die Schlußreaktion bei 60 bis 65°C vorgenommen werden muß. Das noch heiklere *p*-Chlornitrobenzol wird sogar erst unter Kühlung bei 35 bis 50°C mit Schwefelsäure-Monohydrat verdünnt, bevor Oleum zugegeben wird; außerdem wird die zuverlässige Durchmischung der Komponenten mit

einem Rührwächter kontrolliert⁴. Die letztere Maßnahme entspricht der in unserem Laboratorium gemachten Beobachtung, wonach in erster Linie eine hohe Schwefeltrioxidkonzentration zu Zersetzungen zu führen scheint: Wird festes *p*-Chlornitrobenzol unter Köhlen bei 15 bis 22°C in Oleum 66% eingetragen, so wird es größtenteils zerstört, ohne daß eine Gasentwicklung auftritt. Läßt man die Temperatur steigen, so erfolgt bei etwa 40°C eine heftige Gasentwicklung.

Aber auch bei dem normalerweise angewandten geringen Überschuß an freiem Schwefeltrioxid sollen gewisse Maximaltemperaturen nicht überschritten werden. Für das bereits erwähnte *p*-Chlornitrobenzol werden für das Ende der Sulfonierung 125 bis 130°C angegeben⁴; oberhalb von 140°C können Verpuffungen eintreten². 2-Chlor-6-nitrotoluol soll nicht oberhalb 85°C sulfoniert werden². Beim Nitrobenzol wird eine maximale Sulfonierungstemperatur von 100 bis 105°C vorgeschrieben⁵. In der Tat ist in einem unserer Betriebe die spontane Zersetzung einer Charge *m*-Nitrobenzolsulfonsäure vorgekommen, welche über das Wochenende erstarrt und zwecks Wiederverflüssigung mit 13-atü-Dampf aufgeheizt worden war. Diese Zersetzung konnte im Labor bei einer dementsprechenden Wandtemperatur von 180°C reproduziert werden; selbst noch bei 140°C zeigt das Gemisch eine Gasentwicklung, die indessen nicht zu einer Selbsterhitzung führt.

Für ein Gemisch von *p*-Nitrotoluol und Schwefelsäure 93% wird in der Literatur⁶ eine heftige Explosion beschrieben, die offenbar durch Überheizen des Ansatzes ausgelöst wurde. Wie eine eingehende Überprüfung in unserem Sicherheitslabor ergab, zersetzt sich eine solche Mischung, wenn sie auf 150 bis 160°C erwärmt wird. Das aus dem Ansatz von *p*-Nitrotoluol mit Monohydrat oder Oleum 5% (im Verhältnis 1:0,7) resultierende Sulfonierungsgemisch zeigt Zersetzung erst bei 160 bis 170°C, und zwar setzt diese plötzlich ein, nachdem die Masse ein bis zwei Stunden auf der Temperatur gehalten worden ist. Bei 200°C erfolgt die «Zündung» bereits nach etwa 15 Minuten, unterhalb von 150°C dagegen konnte im Kleinversuch auch nach 24 Stunden keine Spontanreaktion beobachtet werden. Der Mechanismus dieser Reaktion ist vorläufig noch ungeklärt. Bei den erwähnten Mischungen mit relativ verdünntem Oleum hatte ein Zusatz von bis zu 1% Dinitrotoluol (2,4- und 2,6-

* Eingegangen am 10. April 1967.

¹ P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Chemical Synthesis*, 5th edition, S. 315, McGraw-Hill Book Co., New York 1958.

² HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 9, S. 464, Verlag Thieme, Stuttgart 1955.

³ *Bios Report Nr. 1153*, S. 35.

⁴ *Ibid.* S. 32.

⁵ FIAT *Final Report Nr. 1313*, I, S. 189.

⁶ *Chem. & Eng. News* 27 (1949) 2504.

Isomeres oder ihre Gemische) keine merkliche Veränderung der Zersetzungstemperatur zur Folge, ebenso wenig wie ein Zusatz geringer Mengen an Arsen, Antimon, Blei, Eisen oder Wismut, welche Elemente, als gelegentliche Verunreinigungen der technischen Schwefelsäure, schon für eine Erhöhung der Zersetzlichkeit verantwortlich gemacht worden sind².

Jedenfalls kann auf Grund der vorliegenden Kenntnisse gesagt werden, daß zur Vermeidung von unkontrollierbaren Zersetzungen folgende Bedingungen einzuhalten sind:

- Temperatur nicht über 150°C,
- kein stundenlanges «Quälen» der Sulfonierungsmasse bei erhöhter Temperatur,
- keine lokale Überkonzentration an freiem SO₃.

Die ersten zwei Bedingungen brachten uns auf den Gedanken, die Sulfonierung *adiabatisch* durchzuführen, d. h. auf eine Kühlung während der Reaktion überhaupt zu verzichten und die entstehende Wärme in der Reaktionsmasse selber aufzufangen. Diese muß hierfür mit einer entsprechenden Menge Verdünnungsmittel «gepuffert» werden. Als solches bietet sich Monohydrat an, das ohnehin schon als Oleum zugesetzt wird; es verhält sich *p*-Nitrotoluol gegenüber inert, solange noch freies SO₃ vorhanden ist⁷.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dieses Prinzip mit wirtschaftlich tragbaren Mengenverhältnissen zu realisieren ist: Gefordert werde eine Sicherheitsmarge von 40°C, d. h. eine Maximaltemperatur von 110°C bei der Sulfonierung oder, wenn man die Komponenten bei 20°C einsetzt, eine zulässige Temperatursteigerung von 90°C. Die Wärmetönung beträgt rund 22000 kcal pro Mol (= 137 kg) *p*-Nitrotoluol, die spezifische Wärme der resultierenden Mischung etwa 0,43 kcal/kg°C. Daraus ergibt sich eine notwendige Reaktionsmasse von $22000 / (90 \cdot 0,43) = 570$ kg pro Mol. Verwendet man ein handelsübliches Oleum mit 25% SO₃ in stöchiometrischer Menge, so sind bereits $137 + 80 / 0,25 = 475$ kg vorhanden, es bleiben lediglich noch 113 kg Verdünnungsmittel zuzusetzen.

Als weitere, ganz wesentliche Maßnahme zur Erhöhung der Sicherheit wurde beschlossen, die Sulfonierung *kontinuierlich* durchzuführen. Dadurch ist es möglich, die in Reaktion befindliche Masse ganz wesentlich herabzusetzen, und die Vorkehrungen für den Fall, «daß es doch losgeht» (der ja als theoretische Möglichkeit einkalkuliert werden muß), sind leichter zu treffen. Die Reaktion verläuft bei Temperaturen über 100°C so rasch⁷, daß der Reaktor für eine Tagesleistung von z. B. 7500 kg mit einem Volumen von etwa 400 Litern auskommt. Damit wird natürlich das Risiko im Vergleich zu einer absatzweise arbeitenden Anlage, die mindestens 10000 Liter fassen müßte, bedeutend herabgesetzt.

Für die Auslegung des Reaktors kann man als einfachstes Modell einen Rührkessel oder ein Rohr betrachten. Der Rührkessel besitzt den Vorteil, daß wegen der vollständigen Rückvermischung die sich selbst erwärmende Reaktion im ganzen Volumen bei einer relativ hohen Temperatur – und damit relativ rasch – abläuft; im Rohr andererseits kann bei gutem «piston flow» das *p*-Nitrotoluol gänzlich aussulfoniert werden. Die Berechnung zeigte, daß eine Kombination von Rührkessel mit nachgeschaltetem Rohr die günstigsten Verhältnisse ergibt. Allerdings muß noch beachtet werden, daß die SO₃-Konzentration am Anfang der Reaktion nicht zu hoch sein darf, weil sonst das Produkt qualitativ beeinträchtigt wird. Das Reaktionsrohr ist in dieser Beziehung ungünstig, während der kontinuierlich betriebene Rührkessel bei einer fast beliebig wählbaren SO₃-Stationärkonzentration gefahren werden kann. Eine besonders tiefe stationäre SO₃-Konzentration läßt sich erreichen, wenn zwei Rührkessel nacheinandergeschaltet werden, wobei im ersten ein Unterschub, im zweiten der Rest des nötigen Oleums zudosiert wird.

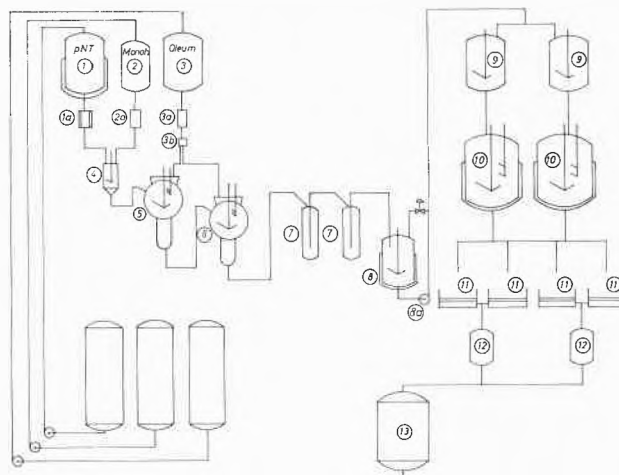


Abb. 1. Anlage zur kontinuierlichen Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol. 1, 2 und 3: Vorratsgefäße für *p*-Nitrotoluol (geschmolzen), Monohydrat und Oleum. 1a, 2a und 3a: Vorrichtungen für konstanten Zulauf der Komponenten. 3b Verteilgefäß für Oleum. 4 Vormischer. 5 und 6: Reaktionsgefäße mit Rührer. 7 Verweilzeitgefäße. 8 Abkühlkessel. 9 Vorratsgefäße für flüssiges Reaktionsgemisch. 10 Fällungs- und Kristallisierkessel. 11 Nutschen. 12 Saug- und Drückkessel. 13 Zwischenlagertank für Abfallschwefelsäure

Eine technische Anlage wurde gemäß den skizzierten Überlegungen konstruiert. Das Schema zeigt Abb. 1. Das geschmolzene *p*-Nitrotoluol wird in dem kleinen Doppelmantelkessel (4) mit Monohydrat bei 30 bis 40°C vorgemischt und kommt im Rührgefäß (5) mit ungefähr 4/5, in dem identischen zweiten Rührgefäß (6) mit dem Rest des erforderlichen Oleums zusammen; die Temperatur beträgt hier 120°C. In den Verweilzeitgefäßen (7) geht die Reaktion bei etwa 110°C zu Ende. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in dem Rührkessel (8) auf 50°C heruntergekühlt, da ein unnötiges Verweilen auf der Sulfonierungstemperatur zu unerwünschten Neben-

⁷ J. C. D. BRAND, *J. Chem. Soc. (London)* 1950, 1004; W. A. COWDREY und D. S. DAVIES, *ibid.* 1949, 1871; H. MARTINSEN, *Z. physik. Chem.* 62 (1908) 713, *Chem. Zbl.* 1908, II, 864.

produkten führt. Die Aufarbeitung der *p*-Nitrotoluolsulfonsäure geschieht auf konventionelle Art absatzweise durch Zusatz von Wasser und Kristallisation des Dihydrates in den Kesseln (10) mit anschließender Filtration auf Nutschen (11) oder Zentrifugen.

Die eigentlichen Reaktorgefäße (5) bis (7) haben ein Volumen von je 100, also total 400 Litern. Sie sind, wie auch die ebenfalls mit heißem Sulfoniergemisch in Berührung stehenden Leitungen, aus Glas gefertigt; die Rührgefäße (4) und (8) dagegen, in welchen ein Wärmeaustausch erfolgen soll, aus nichtrostendem Stahl. Die Steuerung der Reaktion geschieht auf ganz einfache Weise: Durch die Dosiervorrichtungen (1a) bis (3a) werden die drei Komponenten in konstantem Strom zugepeist. Die nötige Reaktionsgeschwindigkeit wird indirekt geregelt mit der Temperatur der aus dem Vormischer (4) austretenden Lösung von *p*-Nitrotoluol in Monohydrat; diese Temperatur wird anfangs mit der indirekten Kühlung so eingestellt, daß die Wärmeverluste des Reaktors kompensiert sind, und dann konstant gehalten. An periodisch entnommenen Mustern wird die Vollständigkeit der Reaktion kontrolliert.

In der Anlage sind verschiedene Sicherheitsvorrichtungen eingebaut. Die Niveauhöhe in den Gefäßen wird automatisch gehalten; Temperaturwächter an den kritischen Punkten sorgen dafür, daß bei Überschreiten der Grenzen die Rohstoffzufuhr automatisch unterbrochen wird. Dasselbe besorgen Strömungswächter im Vor-

mischer (4) und in den Reaktoren (5) und (6), in welchen gute Durchmischung wesentlich ist. Ferner ist der ganze, aus Glas bestehende heiße Teil der Anlage in einem als Spritz- und Splitterschutz dienenden Schacht untergebracht, der während des Betriebes nicht betreten werden kann. Durch verschiedene konstruktive und organisatorische Maßnahmen werden Fehlmanipulationen, vor allem beim Anfahren und Abstellen, weitgehend unmöglich gemacht. Schließlich wird auch die Ungefährlichkeit der Rohstoffe bei jeder Lieferung geprüft. Das *p*-Nitrotoluol wird gaschromatographisch auf Dinitrotoluol (maximal zulässig 0,1%) geprüft, außerdem wird es der sogenannten «Knallprobe» unterworfen, d. h. mit einer Probe des jeweiligen Oleums zusammen auf 160°C erhitzt, wobei keine Zersetzung oder gar Explosion beobachtet werden darf.

Die Sulfonierungsapparatur wurde zunächst im Pilot Plant provisorisch montiert und nach allen Richtungen getestet. Sie konnte darauf, mit nur geringfügigen Änderungen, in unserem Werk in Grenzach installiert werden, wo sie nun seit zwei Jahren in Betrieb ist. Das Prinzip der (nahezu) adiabatischen Sulfonierung in kontinuierlicher Ausführung hat sich technisch gut bewährt. Was die Betriebssicherheit betrifft, bedeutet es unserer Meinung nach einen wesentlichen Schritt vorwärts.

Die Autoren danken Herrn Dr. F. IRMANN für seine Hilfe bei der Zusammenstellung des Manuskripts.

Die Viscose-Industrie*

Übersicht und Beleuchtung einiger verfahrenstechnischer Fragen
von A. RUFER und M. VON SURY

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After a short survey on industrial development over a period of more than 60 years there are three examples showing how better quality and greater economy are achieved through advanced processing technology.

First, there is a report on a new aftertreatment of pot-spun cakes. Then, there is a briefing on drying and finally there are notes on apparatus for automatic measuring and analysing of the Viscose process.

Die Herstellung künstlicher endloser Textilfäden – vor mehr als siebenzig Jahren im Laboratorium erstmals geglückt – hat sich sehr rasch zu einer Großindustrie entwickelt. Als Rohstoff für die damals neuen Betriebe stand Cellulose in genügenden Mengen zur Verfügung. Von den chemischen Verfahren, Cellulose in eine lösliche Form überzuführen und anschließend in Form von endlosen Fasern wieder zu regenerieren, hat sich das Vis-

coseverfahren infolge seiner wirtschaftlichen Vorteile am raschesten entwickelt. Die Herstellungsprinzipien sind über all die Jahre die gleichen geblieben. Cellulose wird mittels Natronlauge in Alkalicellulose übergeführt, mit Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat umgesetzt und sodann in wässriger NaOH-Lösung aufgelöst. Die hochviskose Lösung wird durch feine Düsen in ein schwefelsäurehaltiges Spinnbad gepreßt, welches die Cellulose in endloser Form regeneriert. Während der langen industriellen Entwicklung von mehr als sechzig Jahren haben sich die Methoden und Einrichtungen, mit denen diese Prozesse durchgeführt werden, gewaltig verändert. Bereits in der Herstellung des aus Holz gewonnenen Rohstoffes sind große Fortschritte erreicht worden, und es gelingt heute, die Cellulose in einer Reinheit herzustellen, die annähernd derjenigen von Baumwolle entspricht und in einigen Beziehungen sogar günstigere Eigenschaften aufweist.

* Eingegangen am 10. April 1967.

Durch geeignete Steuerung der Prozesse und unter Verwendung von Zusatzmitteln ist es gelungen, den hergestellten Fasern und Fäden ganz besondere Eigenschaften bezüglich Festigkeit, Dehnbarkeit, Quellung, Querschnittsform usw. zu geben und damit neue Anwendungsgebiete zu erschließen oder modisch neue Aspekte zu erzielen.

Eine der gewaltigsten Ausweitungen in der Anwendung des Viscoseverfahrens hat die Entwicklung von Fäden mit hoher Festigkeit als Verstärkungsmaterial für die Autoreifen ausgelöst. In einem Zeitraum von etwa zwanzig Jahren entwickelte sich die Weltproduktion in diesem Spezialgebiet von den ersten Tastversuchen vor dem Zweiten Weltkrieg bis zu einer Jahresproduktion von etwa 450 000 t zu Beginn der sechziger Jahre.

Stets wachsende Ansprüche von seiten der verarbeitenden Industrie bezüglich Fehlerfreiheit auf Tausende von Kilometern Fadenlänge und die wirtschaftliche Notwendigkeit, die Herstellungspreise zu senken, führten dazu, daß die Reaktionschargen stets vergrößert oder die Prozesse kontinuierlich durchgeführt werden mußten. Die Spinnengeschwindigkeiten, d.h. die Geschwindigkeit, mit der die Fäden aus dem Fällbad abgezogen werden, haben sich verzehnfacht, und die bei diskontinuierlichen Verfahren hergestellten endlosen Fadenwickel sind je nach Feinheit der hergestellten Fäden auf 100 bis 200 km Fadenlänge angestiegen.

Es soll in dem hier gegebenen Rahmen anhand von drei Beispielen aufgezeigt werden, wie die Forderungen nach verbesserter Qualität und größerer Wirtschaftlichkeit durch Entwicklungen in verfahrenstechnischer Hinsicht erfüllt werden können.

1. Nachbehandlungsverfahren

Beim Zentrifugenspinnverfahren wird der gesponnene Faden in einem sich mit großer Geschwindigkeit drehenden Spinntopf durch Zentrifugalkraft abgelegt und zu einem sogenannten Spinnkuchen aufgebaut. Die Vergrößerung der Spinnkuchengewichte, d.h. größere Gespinstlängen, bedeuten für den Hersteller geringeren Arbeitsaufwand bei den nachfolgenden Manipulationen und für den Verarbeiter eine Qualitätssteigerung der Fertigprodukte infolge größerer Fadenlängen ohne Knoten. Die Steigerung der Spinnkuchengewichte setzt einerseits Änderungen auf den Spinnmaschinen voraus, die in erster Linie in einer Vergrößerung der Spinntöpfe besteht. Andererseits ist aber auch ein Überdenken des Nachbehandlungsverfahrens notwendig. Unter Nachbehandlung verstehen wir den Naßbehandlungsprozeß, dem die Spinnkuchen unterzogen werden müssen, damit der Faden von anhaftendem Spinnbad sowie Nebenprodukten, die sich während der Herstellung bildeten, befreit wird. Das bisher angewendete Berieselungsverfahren ist für große Spinnkuchen zufolge der langen Behandlungsdauer nicht mehr tragbar. Es mußte deshalb ein neues Verfahren entwickelt werden, das auch

für große Spinnkuchen in kurzer Zeit durchgeführt werden kann.

Im Gegensatz zum alten Verfahren wurde dazu verlangt, daß die runde Form der Spinnkuchen während der Nachbehandlung beibehalten wird. Diese Forderung wurde aufgestellt, um zu verhindern, daß durch Deformationen und Faltenbildung der Wickelaufbau gestört wird. Die runde Form der Spinnkuchen gewährleistet einen störungsfreien Ablauf der Fäden auch bei hohen Geschwindigkeiten bei der Aufarbeitung der getrockneten Wickel.

Nachdem verschiedene neuere Nachbehandlungsverfahren untersucht worden waren, setzte sich schließlich eines durch, das in allen Teilen befriedigte. Das Prinzip sei kurz erläutert:

- Die Nachbehandlung der konischen Spinnkuchen erfolgt in Töpfen gleicher Konizität, die mit z. B. 3000 Touren/Minute rotieren.
- Die Behandlungsflüssigkeit wird bei einem geringen Druck von etwa 50 mm Wassersäule durch ein Einspritzrohr mit spiralförmig angeordneten Perforationen eingeführt.
- Durch Zentrifugalkraftwirkung werden die Behandlungsbäder durch den Spinnkuchen gepreßt.

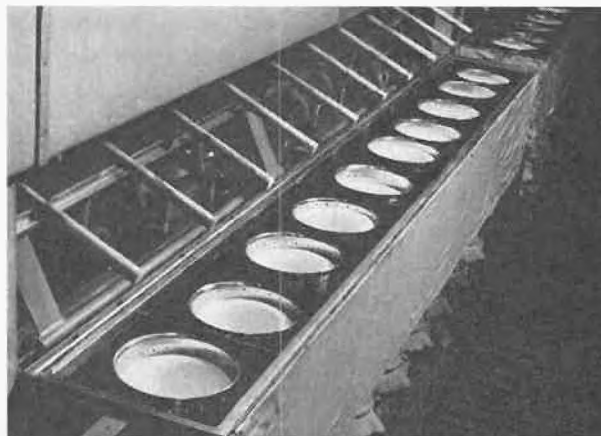


Abb. 1. Nachbehandlungszentrifugen

Die Nachbehandlung umfaßt verschiedene Operationen, die nacheinander angewendet werden. Als erstes muß das mitgeschleppte Spinnbad mit Weichwasser ausgewaschen werden. Hierauf erfolgt eine Behandlung mit einem alkalischen Bad, wie z. B. Natriumsulfidlösung zur Entfernung des kolloidalen Schwefels, der sich beim Zersetzen des Xanthogenates gebildet hat und der zum Teil auf der Oberfläche der Fasern haftet. Durch diese alkalische Behandlung wird der Schwefel in lösliche Polysulfide und Thiosulfat übergeführt. In der folgenden Operation muß das anhaftende Entschwefelungsbad mit Wasser ausgewaschen werden. In einer letzten Operation wird sodann eine Avivage aufgetragen. Darunter ist eine Behandlung mit einer Ölemulsion zu verstehen,

die die Empfindlichkeit des Fadens gegenüber mechanischer Beanspruchung herabsetzt, günstige Gleiteigenschaften und den notwendigen weichen Griff erzeugt. Zur Erzielung eines besseren Weißgrades kann dem Avivagebad ein Bleichmittel, wie z. B. Natriumchlorit, zugegeben werden.

Die Abbildungen 2 und 3 demonstrieren die Beeinflussung der Spinnkuchenform durch das alte Berieselungsverfahren und die neue Zentrifugalbehandlung.

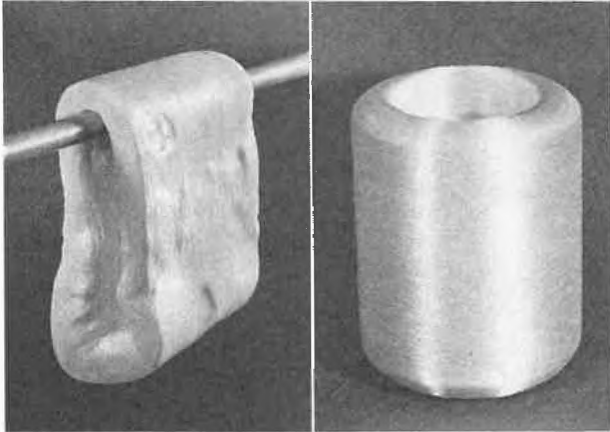


Abb. 2. Spinnkuchen durch Berieselung nachbehandelt

Abb. 3. Spinnkuchen nach dem Zentrifugalverfahren nachbehandelt

Mit dem neuen Nachbehandlungsverfahren lassen sich auch große Spinnkuchen von geeignetem Aufbau in kurzer Zeit gleichmäßig nachbehandeln. Die Behandlungszeiten konnten auf $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ der beim Berieselungsverfahren üblichen Dauer reduziert werden. Das Verfahren läßt sich weitgehend automatisieren, und da die anhaftenden Flüssigkeiten ausgeschleudert werden, erfolgt eine nur geringe Vermischung der Nachbehandlungsbäder.

Die nach dem Zentrifugalverfahren hergestellten vollkommen runden Spinnkuchen können nach geeigneter Trocknung direkt auf Zettel- oder Schärgatter zur Weiterverarbeitung aufgesteckt werden.

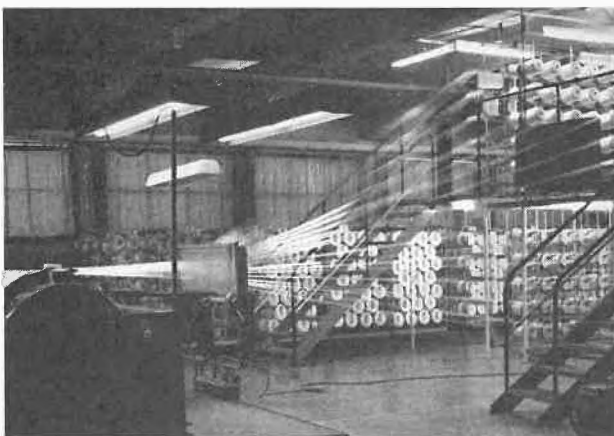


Abb. 4. Schärgatter mit aufgesteckten Spinnkuchen

2. Die Trocknung

Ähnlich wie beim Nachbehandlungsverfahren war mit dem Aufkommen der großen Spinnkuchen die bisherige Art der Trocknung im Warmluftkanal in Frage gestellt.

Es ist in diesem Zusammenhang vor auszuschicken, daß die Ansprüche an die Gleichmäßigkeit der Färbbarkeit und des Glanzes von Textilfäden in den letzten Jahren stark zugenommen hat. Diese Qualitätsansprüche stehen im Einklang mit der geforderten hohen Egalität der Fertigprodukte.

Die Gleichmäßigkeit der Färbbarkeit und des Glanzes steht nun im Zusammenhang mit der Feinstruktur des Fadens, an deren Aufbau die erste Trocknung einen wesentlichen Anteil hat. Die Erreichung einer auf die ganze Fadenlänge gleichmäßig verteilten Struktur wird durch den Umstand erschwert, daß der Faden beim Trocknen schrumpft.

Im Gegensatz zur Schrumpfung senkrecht zur Fadenachse, die während der Trocknung kaum behindert wird, bereitet es Schwierigkeiten bei der Trocknung eines Spinnwickels, einen in Richtung der Fadenachse gleichmäßig ausgeschumpften Faden zu erhalten. Die Längskontraktion beträgt bei freier Schrumpfungsmöglichkeit mehrere Prozente der Fadenlänge. Bei der konventionellen Warmluftbehandlung erfolgt die Trocknung von der Wickeloberfläche nach innen, und eine freie Schrumpfungsmöglichkeit in der Längsrichtung besteht nur für die inneren Fadenlagen. Die mittleren Fadenlagen des Spinnkuchens trocknen nur langsam und wirken infolge ihrer Kompaktheit als unnachgiebige Unterlage. Bei den äußeren Lagen vollzieht sich die Trocknung schneller und deshalb unter Spannung. Selbstverständlich wirken sich diese Verhältnisse mit größer werdender Kuchendicke in verstärktem Maße aus.

Die negative Wirkung ungleicher Schrumpfung auf das Fertigprodukt ist offensichtlich. Fäden mit verschiedener Restschrumpfung können im Gewebe nebenein-

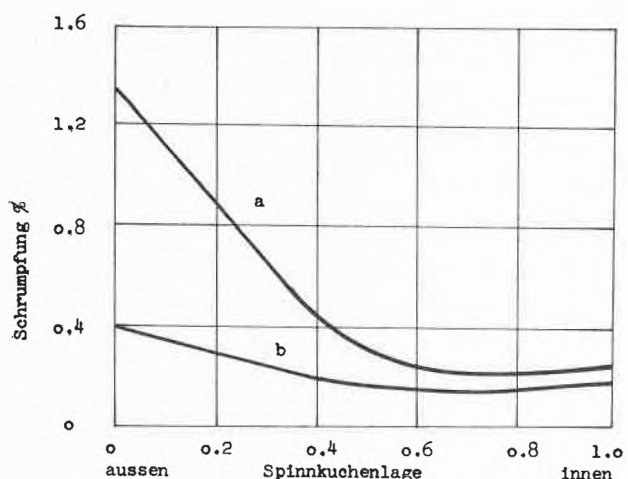


Abb. 5. Schrumpfungskurve von Spinnkuchen: a) 800-g-Spinnkuchen 2 Tage bei 70°C im Trockenkanal getrocknet. b) 1200-g-Spinnkuchen mit Hochfrequenz getrocknet

ander zu liegen kommen und somit Fehler verursachen, die man mit «streifigem Aussehen» zu benennen pflegt. Die Glanzunterschiede sind darauf zurückzuführen, daß im Falle größerer Restschrumpfung die Kontraktionskräfte während des Trocknens der gefärbten und ausgerüsteten Gewebe größer sind. Dies bewirkt, daß diese Fäden im getrockneten Gewebe straffer gespannt sind und deshalb einen anderen Glanz aufweisen.

Diese Situation hat dazu geführt, daß man vorerst versuchte, ein gleichmäßiges Material durch Modifikation des Trocknungsverlaufes im Warmluftkanal zu erhalten. Durch langsame Trocknung bei anfänglich hoher relativer Luftfeuchtigkeit und tiefer Temperatur flacht die Schrumpfungskurve durch den Spinnkuchen beträchtlich ab. Es ergibt sich aber daraus der Nachteil, daß die Trocknungsdauer eine bis drei Wochen in Anspruch nehmen kann. Durch die Anwendung von Vakuum zur Trocknung bei tiefen Temperaturen kann die Zeit verkürzt werden, wobei aber eine wesentliche Komplikation der Trocknungseinrichtungen in Kauf genommen werden muß.

Es ist deshalb verständlich, daß nach Mitteln und Wegen gesucht wurde, die lange Trocknungsdauer abzukürzen und die Trocknung im ganzen Kuchenquerschnitt gleichmäßiger zu gestalten. Die Hochfrequenz-trocknung bietet hierzu eine Möglichkeit. Der zu trocknende Spinnkuchen wird in das Kondensatorfeld zwischen zwei Elektroden gebracht, an die eine Wechselspannung mit einer Frequenz von z.B. 11 Megahertz angelegt wird, d.h. der Strom ändert in der Sekunde 22 Millionenmal seine Richtung. Die Erhitzung des nassen Spinnkuchens ist eine Folge der gegenseitigen Reibung der Wasserdipole, die sich mit der gleichen Frequenz drehen.

Wie aus Abb. 6 hervorgeht, steigt die Temperatur im Spinnwickel sehr rasch bis 130°C, und die Trocknung

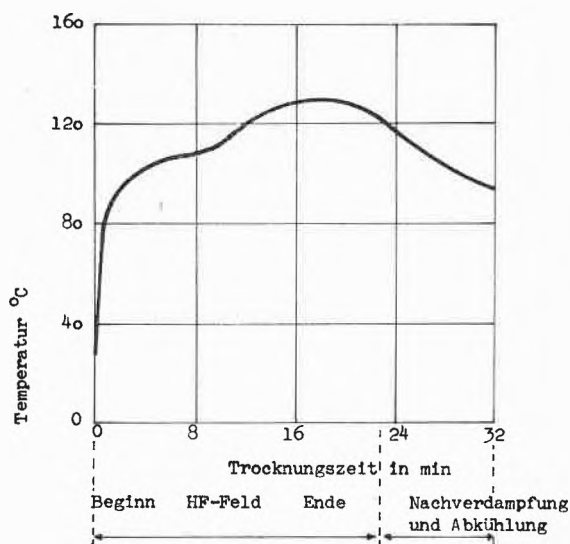


Abb. 6. Temperaturverlauf im Spinnkuchen während der Hochfrequenz-trocknung, Kuchengewicht 900 g

eines Spinnkuchens ist nach etwa 21 Minuten beendet. Ein nachbehandelter Spinnwickel enthält z.B. 160% Wasser und verliert dieses bis auf einen Rest von 15% während den ersten 12 Minuten im Hochfrequenzfeld. In den nächsten 9 Minuten wird der Wassergehalt auf etwa 6% heruntergedrückt, und weitere 2 bis 3% Wasser werden durch Nachverdampfung außerhalb des Kondensatorfeldes entzogen.

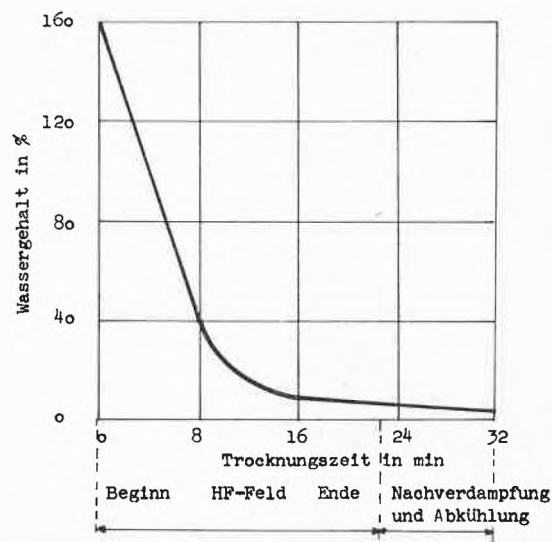


Abb. 7
Trocknungsverlauf von 900-g-Spinnkuchen im Hochfrequenzfeld

Wie eingehende Untersuchungen ergeben haben, gelingt es, bei günstiger gegenseitiger Anordnung von Spinnkuchen und Elektroden die Trocknung in allen Spinnkuchenschichten gleichzeitig vor sich gehen zu lassen. Als Folge der gleichzeitigen Trocknung in allen Schichten weisen die Fäden auf ihrer ganzen Länge eine gleichmäßige Schrumpfung auf (Abb. 5). Die gleichzeitige Trocknung aller Gespinnstlagen verhindert ebenfalls, daß sich in den innern Lagen Falten bilden, die

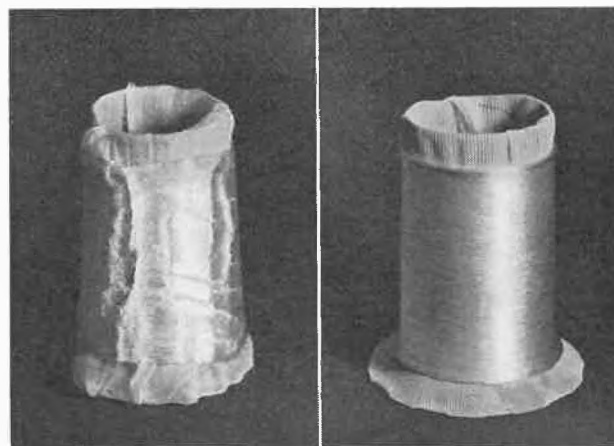


Abb. 8. Kuchenrest auf Manchette, konventionelle Nachbehandlung und Trocknung

Abb. 9. Kuchenrest auf Manchette, Zentrifugalnachbehandlung und Hochfrequenz-trocknung

den Fadenablauf bei der späteren Aufarbeitung nicht unwesentlich stören würden.

Es ist offensichtlich, daß die Energiekosten bei der Anwendung von Hochfrequenztrocknung höher liegen als bei den konventionellen Verfahren. Die Beurteilung muß aber auf der Basis eines Vergleiches sowohl der Energie- wie auch der Investitionskosten erfolgen, wobei die Bedeutung des geringen Platzbedarfes und der Abkürzung des Produktionszyklus bei der Anwendung des Hochfrequenzverfahrens, nicht außer acht gelassen werden dürfen. Abb. 10 zeigt eine industrielle Hochfrequenztrocknungsanlage.

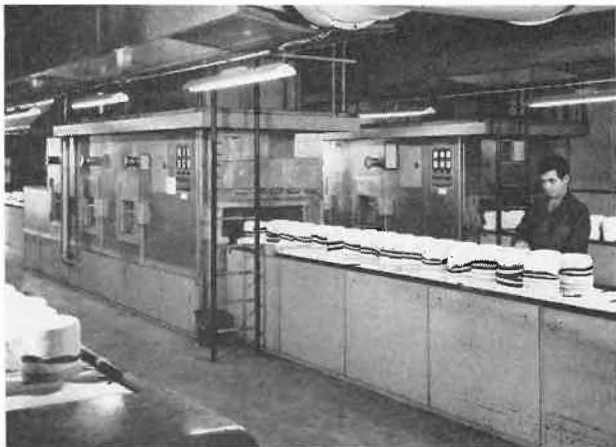


Abb. 10. Hochfrequenztrocknungsanlage

3. Automatische Prozeßüberwachung

Die Tatsache allein, daß die Herstellungsprozesse für die Erzeugung von Viscosefäden mehrere Tage in Anspruch nehmen und demzufolge im ununterbrochenen Tag-und-Nacht-Betrieb durchgeführt werden müssen, lassen die Wichtigkeit der Prozeßüberwachung offensichtlich erscheinen. Die Konstanz gewisser chemischer und physikalischer Betriebsbedingungen ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens und die Qualität der Endprodukte. Die Verfahren zur Herstellung hochfester Fäden für technische Einsatzgebiete stellen besonders hohe Anforderungen an die Einhaltung enger Grenzen von Betriebsdaten. Dazu zählen in erster Linie die Konzentration von H_2SO_4 , ZnSO_4 und Na_2SO_4 in den Spinnbädern wie auch die Viskosität und der Xanthogenierungsgrad der spinnreifen Viscoselösung.

Der personelle Aufwand für die Kontrolle dieser Betriebsdaten ist erheblich, müssen doch laufend chemische Analysen und physikalische Messungen vorgenommen werden, um die für die Prozeßsteuerung nötigen Unterlagen zu erhalten.

In der Absicht, die manuelle Prozeßüberwachung auszuschalten, wurden eine Reihe von Geräten entwickelt, die notwendige Betriebsdaten laufend automatisch er-

mitteln und registrieren. Wo immer möglich, sollen diese Geräte auch in der Lage sein, auf Grund der ermittelten Meßwerte den Herstellungsprozeß automatisch zu steuern. In der Folge sind einige Meß- und Analysengeräte umschrieben, die in der Viscosefabrikation eingesetzt sind.

3.1. Spinnbadüberwachung

Die Konzentrationen von H_2SO_4 und ZnSO_4 im Spinnbad werden mit demselben Gerät mittels einer kombinierten Analysenmethode bestimmt. Das Gerät entnimmt die Spinnbadproben einem Nebenschluß des Spinnbadkreislaufes in zeitlichen Abständen von etwa 8 Minuten. Die Proben werden volumetrisch abgemessen und mit NaOH auf einen pH-Wert von 4,6 potentiometrisch titriert. Der Verbrauch an NaOH entspricht der H_2SO_4 -Konzentration. Das ZnSO_4 wird hierauf an derselben Probe durch eine alkalimetrisch-komplexometrische Titration bestimmt.

Das Gerät weist keine elektrischen oder elektronischen Bauteile auf mit Ausnahme des pH-Verstärkers. Die Programmsteuerung des Arbeitsablaufes im Gerät erfolgt pneumatisch. Durch diese Bauweise konnte eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber der korrosiven Atmosphäre des Betriebes erreicht werden. Durch eine Nullpunktunterdrückung läßt sich die für solche Geräte außergewöhnliche Analysengenauigkeit von $\pm 0,2\%$ relativ erreichen.



Abb. 11. Titrierautomaten für die Bestimmung von H_2SO_4 und ZnSO_4

Die Bestimmung der Na_2SO_4 -Konzentration erfolgt über den Umweg einer automatischen Dichtebestimmung des Spinnbades, was zulässig ist, weil diese bei bekanntem Gehalt des Spinnbades an H_2SO_4 und ZnSO_4 praktisch nur durch den Na_2SO_4 -Gehalt beeinflusst wird. Aus den Daten des Analysengerätes für H_2SO_4 und ZnSO_4 und den Meßwert des Dichtemessers wird mittels einer pneumatischen Rechenschaltung die Konzentration des Na_2SO_4 ermittelt. Die pneumatische Rechenschaltung darf verwendet werden, da die Zusammenhänge

zwischen den Konzentrationen und der Dichte innerhalb der Arbeitsgrenzen als linear betrachtet werden können. Das Gerät für die automatische Dichtemessung arbeitet diskontinuierlich nach dem Auftriebsprinzip und ist mit einer Temperaturkompensation versehen. Die erreichbare Meßgenauigkeit liegt bei $\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$.

3.2. Viscose-Überwachung

Die kontinuierliche Viskositätsmessung von Viscose benötigt besonders robuste und wenig verschmutzungsanfällige Geräte. Nach verschiedenen Fehlschlägen mit handelsüblichen Instrumenten hat sich eine einfache Konstruktion nach dem Prinzip des Schwimmkörpers in einer konischen Röhre mit pneumatischer Meßwertabtastung und Registrierung bewährt. Bei Viskositäten von 50 bis 100 Poises sind mit diesem Gerät Meßgenauigkeiten von ± 1 Poise erreichbar.

Die Reifebestimmung von Viscose kann durch eine Anzahl verschiedener Methoden durchgeführt werden, welche aber alle einen empirischen Charakter haben und für eine automatische Überwachung ungeeignet erscheinen. Es wurde deshalb nach einer Methode gesucht, deren Meßwerte analytisch definiert sind und welche einen brauchbaren Zusammenhang mit der bisher üblichen Reifebestimmung aufweisen. Die kontinuierliche photometrische Analyse des Natriumtrithiocarbonatgehaltes

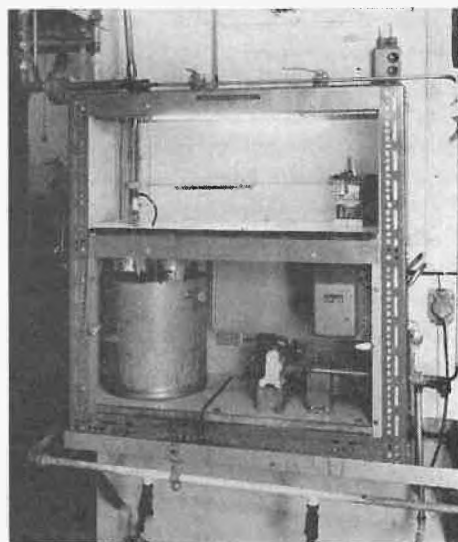


Abb. 12. Kontinuierliche Viskositätsüberwachung

der Viscose liefert einen Meßwert, welcher unter gewissen Voraussetzungen die manuelle Reifebestimmung ersetzen kann. Für diese Messung wurde ein handelsübliches Industriephotometer eingesetzt. Die Beeinflussung des Meßwertes durch eine wechselnde Trübung des Meßgutes wurde durch eine Kompensationseinrichtung ausgeschaltet.

Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoffen mit Wasserdampf im Röhrenreaktor*

Von HANS DERINGER

Leiter des Wissenschaftlichen Institutes der Heinrich Koppers GmbH, Essen (BRD)

Professor August Guyer gewidmet

Summary

In the steamreforming of naphta in externally heated tubes, gases with different compositions of carbon dioxide, carbon-monoxide, hydrogen, and methane are formed, depending on the naphta feed.

The following can be determined by measuring probes in a test reactor:

- The primary reformed products of naphta and steam are carbon dioxide and hydrogen due to the initial high steam surplus, referred to the gas formed at the onset.
- If naphta conversion velocity is known, semi empirical kinetic equilibrium curves for components H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 can be calculated. Practical measurements of concentrations follow the tendency of these curves with larger or smaller deviations. With the catalyst on hand and the selected temperature gradient an accelerated steam conversion combined with increased

hydrogen and carbon monoxide-carbon dioxide production can be observed at the beginning.

- Over the whole range of the reactor the equilibrium temperature for the Boudouard reaction equivalent to quotient $P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2}$ remains behind the effective temperature i. e. the formation of carbonblack is not possible.
- Under the described conditions the reaction heat requirement is always positive. Peaks in the heat requirement occur at the inlet and outlet of the reactor.

1. Einleitung

Die Umsetzung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf wird heute auf breiter Basis zur Erzeugung von Stadtgas und Ferngas sowie von Synthesegasen verschiedenster Art durchgeführt.

Bei Temperaturen zwischen 350 und 820 °C und Drucken bis zu 40 atm erfolgt die Reaktion über Nickel- oder Kobaltkatalysatoren zu Gasgemischen, bestehend aus

* Eingegangen am 14. April 1967.

Kohlenoxiden, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf unterschiedlicher Zusammensetzung.

Während die Spaltung von niederen Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas und Flüssiggas, sehr bald zur technischen Reife gelangte, stellten sich dem Einsatz von Benzinkohlenwasserstoffen bis zu einem Siedende von etwa 220°C vermehrte Schwierigkeiten entgegen. Die wachsende Kenntnis der Vergiftungserscheinungen an Spaltkatalysatoren führte zu der heute allgemein üblichen hydrierenden Vorbehandlung der Einsatzkohlenwasserstoffe und einer intensiven Entfernung der Schwefelverbindungen. Gleichzeitig wurde auch der Speisewasserqualität sowie dem Wasserdampf volle Aufmerksamkeit geschenkt.

Bei der Erzeugung von heizwertreichen Gasen, d. h. Gasen mit hohem Methananteil, wird die Anwendung hoher Drucke und niedriger Temperaturen erforderlich. Das Verhältnis von eingesetztem Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen wird mit Vorteil möglichst niedrig, im Idealfall beim theoretischen Minimum gehalten. Diese notwendige Wahl extremer Parameter stellt an die Aktivität der hierzu verwendbaren Katalysatoren spezifische Anforderung. Anhand von Untersuchungsergebnissen an einem geeigneten Katalysator soll Einblick in den Ablauf der Spaltreaktionen gewonnen werden.

2. Theoretische Betrachtungen

2.1. Das Reaktionssystem

Der Umsatz von Methan mit Wasserdampf nach den Gleichungen (21-2) und (21-3) bildet ein völlig reversibles Reaktionssystem, das durch äußere Einflußnahme, wie Änderung von Temperatur, Druck und Verhältnis der Einsatzstoffe zu den Produkten oder Edukten hin, in weitem Bereich verschoben werden kann.

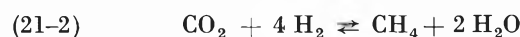
Bei der Spaltung von Benzinkohlenwasserstoffen nach den Gleichungen (21-1) bis (21-3) überlagert sich jedoch den reversiblen Gasphasenreaktionen die irreversible Umsetzung des Benzins. Bei den unter Abschnitt 1 beschriebenen Reaktionsbedingungen liegen in allen Fällen im thermodynamischen Gleichgewicht höhere Kohlenwasserstoffe praktisch nicht mehr vor.

Reaktionsgleichungen

Benzinumsatz (irreversibel)



Methanbildung bzw. Spaltung (reversibel)



Wassergasreaktion (reversibel)



Boudouard-Reaktion (Kriterium für rußfreie Spaltung)



Zwei Kriterien zur störungsfreien Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoff mit Wasserdampf ohne Ausscheidung von festem Kohlenstoff sind maßgebend:

- Die Aktivierung des Wasserdampfes an der Oberfläche des Katalysators muß bei solchen Temperaturen schon ausreichend sein, die eine reine Dehydrierung der Benzinkohlenwasserstoffe noch nicht ermöglichen. Die gegenteilige Erscheinung wird allgemein beobachtet bei Katalysatoren mit ungeeigneter Zusammensetzung, bei mit Schwefel vergifteten Katalysatoren, bei Katalysatoren mit zu niedriger Aktivität aus Gründen ungenügender Oberfläche oder aktiver Komponente und bei Überbelastung unter besonderen Umständen. Das Resultat ist Crackrußabscheidung.
- Der Wasserdampfüberschuß¹ und der Ablauf der Teilreaktionen (21-1) bis (21-3) soll derart sein, daß stets ein Kohlendioxidüberschuß vorherrscht, so daß sich die Boudouard-Reaktion (21-4) nur gegen Kohlendioxid, jedoch in Ermangelung an freiem Kohlenstoff nicht einspielen kann. Wir befinden uns damit im Gebiet Kohlenstoff-ungesättigter Gase².

2.2. Gleichgewichte

Entsprechend den Einsatzverhältnissen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Benzin-Wasserdampf-Gemisch stellt sich unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen bei genügender Verweilzeit im Reaktor das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Komponenten CO₂, CO, H₂, CH₄ und H₂O ein.

Einige Analysen für im Gleichgewicht befindliche Gase sind in Tabelle 22-1 dargestellt.

Tabelle 22-1

Einsatz:	Benzin	1 kg	C	1,570 Nm³
			H ₂	4,832 Nm³
	Dampf	2,5 kg	O ₂	1,555 Nm³
	Druck	25 ata		
Temperatur °C	CO ₂ Vol.-%	CO Vol.-%	H ₂ Vol.-%	CH ₄ Vol.-%
300	22,7	–	2,2	75,1
400	22,8	0,1	7,8	69,3
500	22,5	0,8	18,9	57,8
600	21,1	3,2	33,1	42,6
700	17,1	8,9	47,3	26,8

Im durchströmten, von außen beheizten Reaktionsrohr eines Benzinspaltofens, das mit möglichst hoher Raumgeschwindigkeit belastet werden soll, verläuft die irreversible Benzinumsetzung mit endlicher Reaktionsgeschwindigkeit über eine längere Zone der Katalysator-

¹ KURT VON KESSEL, Über die Erzeugung von Stadtgas unter Druck aus flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen nach dem Koppers-Kontalyt-Verfahren, Internationales Symposium über die Probleme der Druckgaserzeugung, Prag 1966, Beitrag Nr. 22.

² HANS DERINGER sen., Die Gleichgewichtszusammensetzung von Spalt- und Vergasungs-Gasen, Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Zürich 1965.

schicht. Im Gegensatz zur Methan- oder Erdgasspaltung, bei welcher der Methangehalt am Eintritt des Reaktors stets einen endlichen Wert besitzt und sich im Verlaufe der Reaktion von oben kommend dem theoretischen Gleichgewicht nähert, muß sich bei der Benzinspaltung mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur erst Methan neben H_2 , CO_2 und CO bilden, um sich nachträglich bei weiterem Verlauf der Reaktion mit steigender Temperatur entsprechend Gleichung (21-2) oder (22-1)



wieder zu Kohlenoxiden und Wasserstoff umsetzen.

Wird eine Reaktorzone in der Nähe des Eintritts der Reaktionspartner betrachtet, wo noch ungespaltene Benzinanteile vorliegen, so können die entstandenen Gaskomponenten CO_2 , CO , H_2 und CH_4 nur soviel Kohlenstoff enthalten, wie dem Umsatz des Benzins in Gas an der betreffenden Stelle entspricht. Diese Komponenten stehen dadurch mit einem weitaus größeren Wasserdampf zum Kohlenstoffverhältnis über die Gleichgewichte in Beziehung, als bei völliger Umsetzung der Benzinkohlenwasserstoffe zu den Gaskomponenten an derselben Stelle entsprechen würde. Abhängig von der Geschwindigkeit der Benzinumsetzung lassen sich somit für die reversiblen Anteile im Gas die örtlich möglichen Gleichgewichtszusammensetzungen entsprechend den herrschenden Temperaturen und Drucken ermitteln. Diese Werte besitzen jedoch nur Gültigkeit für einen gleichartigen Katalysator nämlicher Aktivität, gleiche Katalysatorbelastung und gleiche Wärmezufuhr während des Prozesses. Im folgenden wollen wir diese Werte als kinetische Gleichgewichtswerte bezeichnen.

Die Betrachtung der kinetischen Gleichgewichtskonstanten für die Grenzbedingungen am Eintritt des Reaktors führen für das Wassergasgleichgewicht (21-3), das Methangleichgewicht (22-1) und das Boudouard-Gleichgewicht (21-4) zu folgenden Grenzwerten:

$$\lim Kp_W = \lim \frac{(CO_2) \cdot (H_2)}{(CO) \cdot (H_2O)} = \frac{\frac{\delta(CO_2 \cdot H_2)}{\delta(CO_2)} + \frac{\delta(CO_2 \cdot H_2)}{\delta(H_2)}}{\frac{\delta(a \cdot CO)}{\delta(CO)}}$$



$$(22-2) \quad \lim Kp_W = \frac{(H_2) + (CO_2)}{a} = 0$$

und

$$\lim Kp_M = \lim \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{\frac{\delta(P_{CO} \cdot P_{H_2}^3)}{\delta(P_{CO})} + \frac{\delta(P_{CO} \cdot P_{H_2}^3)}{\delta(P_{H_2})}}{\frac{\delta(a \cdot P_{CH_4})}{\delta(P_{CH_4})}}$$



$$(22-3) \quad \lim Kp_M = \frac{P_{H_2}^3 + 3 P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{a} = 0$$

sowie

$$\lim Kp_B = \lim \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{\frac{\delta(P_{CO}^2)}{\delta(P_{CO})}}{\frac{\delta(P_{CO_2})}{\delta(P_{CO_2})}}$$

$$P_{CO} \rightarrow 0$$

$$P_{CO_2} \rightarrow 0$$

$$(22-4) \quad \lim Kp_B = \frac{2 P_{CO}}{1} = 0$$

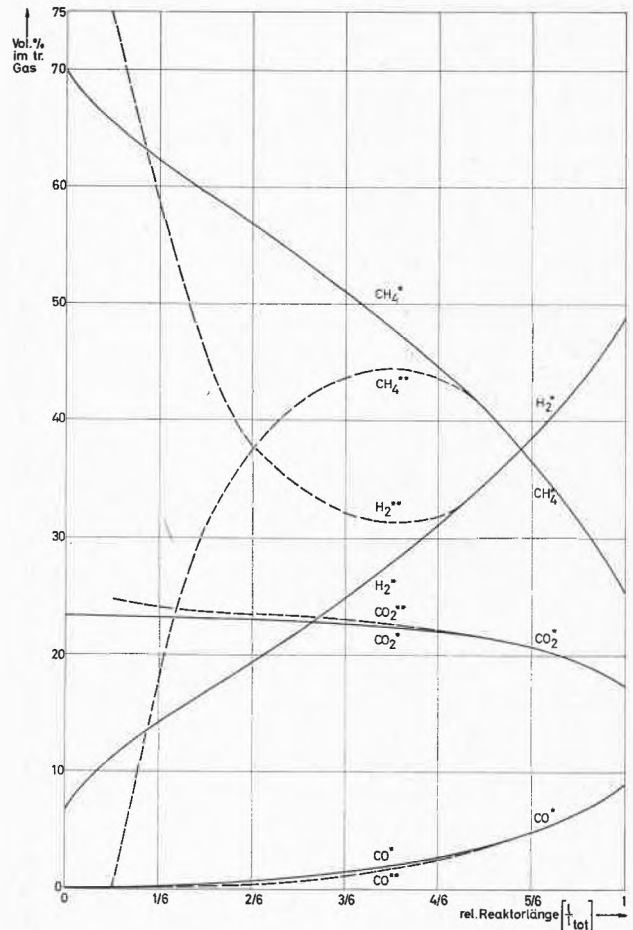


Abb. 22-1. Konzentrationen im trockenen Gas bei der Einstellung des thermodynamischen (*) und kinetischen (**) Gleichgewichtes

In Abb. 22-1 bzw. 34-3a und 34-3b ist für folgende Betriebsverhältnisse die thermodynamische wie auch die kinetisch mögliche Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Katalysatorschichtlänge für trockenes bzw. feuchtes Gas aufgezeichnet.

Betriebsverhältnisse

Druck	28 ata
Benzineinsatz	1 kg/h · Liter Katalysator
Wasserdampfeinsatz	2,685 kg/h · Liter Katalysator
entsprechend:	
Menge C	1581,8 Nl/h · Liter Katalysator
Menge H_2	5033,0 Nl/h · Liter Katalysator
Menge O_2	1669,8 Nl/h · Liter Katalysator
Eintrittstemperatur	390 °C
Austrittstemperatur	711 °C

Den Werten wurde eine in den Abbildungen 34-1, 34-3b und 34-4 dargestellte, empirisch ermittelte Benzinumsatzkurve zugrunde gelegt, die entsprechend dem in Abb. 34-5 aufgezeichneten Temperaturverlauf t_{eff} praktisch erreicht wurde. An der Stelle im Reaktor, wo die Benzinumsetzung völlig beendet ist, fallen die thermodynamischen und die kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen notwendigerweise auf denselben Werten zusammen. Definitionsgemäß werden beim Benzinumsatz Null die Konzentrationen von CO_2 , CO , H_2 und CH_4 im feuchten Gas auch Null. Die Wasserdampfkonzentration erreicht bei den Benzinspezifikationen entsprechend Tabelle 31-1 ihren Grenzwert von 0,9376, das Benzin von 0,0624.

Die kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen des feuchten Gases zeigen ein recht unterschiedliches Verhalten zu den rein thermodynamisch berechneten Werten, wie aus den Abbildungen 34-3a und 34-3b ersichtlich ist.

Beim Kohlenmonoxid weicht die Kurve vom gemeinsamen Nullpunkt zuerst nach negativen Werten ab, um sich anschließend wieder der thermodynamischen Kurve anzuschmiegen.

Die Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen steigen vom Nullpunkt sukzessive bis zum Endwert des thermodynamischen Gleichgewichtes an, wobei sie in ihrem Verlauf stets unterhalb der thermodynamischen Kurve bleiben.

Vom Nullpunkt kommend verläuft die kinetische Wasserstoffkonzentration anfänglich unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtslinie, schneidet dieselbe sodann und nähert sich anschließend von höheren Werten kommend wieder dem gemeinsamen Punkt bei vollendetem Benzinumsatz.

Der Wasserdampf fällt von seiner definierten Anfangskonzentration kontinuierlich bis zu seinem Zusammenfallen mit der thermodynamischen Gleichgewichtslinie, ohne dieselbe vorher an einem Punkte zu schneiden.

Ein Vergleich dieser halbempirischen, kinetischen Gleichgewichtskurven mit tatsächlich gefundenen Analysen erlaubt, Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zu ziehen.

3. Praktische Versuche

3.1. Aufgabestellung und Betriebsbedingungen

Unter einem Druck von 28 ata, ausgehend von einem Benzin der Analyse, entsprechend Tabelle 31-1, soll bei einem Dampf-Benzin-Verhältnis von 2,685 kg/kg ein Gas vom Brennwert $H_o = 4200 \text{ kcal/Nm}^3$ erzeugt werden. Die Katalysatorbelastung soll dabei 1 kg Einsatzbenzin/h Liter Katalysator betragen. Die Reaktionstemperatur soll dabei möglichst linear vom Eintritt des Reaktors bis zum Austritt ansteigen. Die Eintrittstemperatur ist auf 390°C festzulegen.

Zu ermitteln ist die während des Reaktionsablaufes entstehende Gasmenge und deren Zusammensetzung sowie der damit verbundene Wärmebedarf in einzelnen Teilabschnitten des Reaktorrohres.

Tabelle 31-1

Einsatzbenzin (Zusammensetzung)

Butan		0,039	Gew.-%
Pentan		13,509	„
iso C_6		7,579	„
n-Hexan		11,735	„
iso C_7		0,366	„
Cyclopentan		0,487	„
iso C_7		2,558	„
Methylcyclopentan		7,066	„
n-Heptan		8,223	„
Cyclohexan, iso C_8		6,380	„
iso C_8		6,411	„
Methylcyclohexan		4,436	„
n-Octan		4,770	„
iso C_9		3,108	„
Benzol		2,481	„
iso C_9		5,691	„
n-Nonan		4,518	„
iso C_{10}		1,150	„
Toluol		2,662	„
iso C_{10}		3,027	„
Äthylbenzol		0,417	„
p-Xylol		0,339	„
m-Xylol		1,179	„
iso C_{11}		0,060	„
o-Xylol		0,593	„
iso-Propylbenzol		0,107	„
n-Propylbenzol		0,107	„
p-m-Äthyltoluol		0,348	„
Mesitylen		0,121	„
o-Äthyltoluol		0,078	„
Pseudocumol		0,455	„
Mittleres Molekulargewicht	M_G	95,15	kg/kMol
Mittleres Molvolumen	V_M	21,16	Nm ³ /kMol
Normgewichte	γ_N	4,496	kg/Nm ³
Spezifisches Gewicht flüssig	γ_{fl}	706	kg/m ³
Brennwert	H_o	11 230	kcal/kg
Volumen Kohlenstoff	V_C	1,5818	Nm ³ /kg
Volumen Wasserstoff	V_{H_2}	1,6934	Nm ³ /kg
C-Gehalt	$100 \cdot X_C$	84,77	Gew.-%
H-Gehalt	$100 \cdot X_H$	15,23	Gew.-%

3.2. Apparatur und Meßmethode

Die in Abb. 3.2-1 schematisch dargestellte Versuchsanlage zeigt den elektrisch beheizten Röhrenreaktor (4) mit Überhitzer und Mischzone (3) im oberen Teil sowie einer Katalysatorauflageschüttung aus inertem Material im Unter-Teil. Zentral im Reformrohr war eine bewegliche Meßsonde (6) mit einer Probeentnahmestelle (12) angebracht. Die mit der Sonde starr verbundenen Thermoelemente (7) befanden sich an der Entnahmestelle (12) und um die halbe bzw. ganze Reaktorlänge davon entfernt innerhalb der Sonde. Die gesamte Beheizung war in zehn gleichlange Zonen eingeteilt, wobei für die Überhitzung (3) zwei Zonen, für den Reaktor (4) sechs Zonen und austrittsseitig wieder zwei Zonen verwendet wurden.

Die Edukte wurden mittels Stickstoffdruck aus Vorratsbehältern über die Mengenregler (18) und (19) den Verdampfern (1) und (2) und sodann dem Überhitzer (3) und dem Reaktor (4) zugeführt. Die Hauptmenge der erzeugten Gase verließ den Reaktor am unteren Ende. Nach Kühlung und Kondensation (8) sowie Abscheidung (9) der kondensierbaren Anteile wurde das Gas am Druckhalteventil (10) entspannt und über eine Gasuhr (11) abgeleitet. Sowohl Gas wie Kondensat wurden gemessen.

Ein kleiner Teilstrom wurde über die Probeentnahmestelle (12) der Sonde (6) während der Versuche auf verschiedenen Höhen in der Katalysatorschicht entnommen und nach oben,

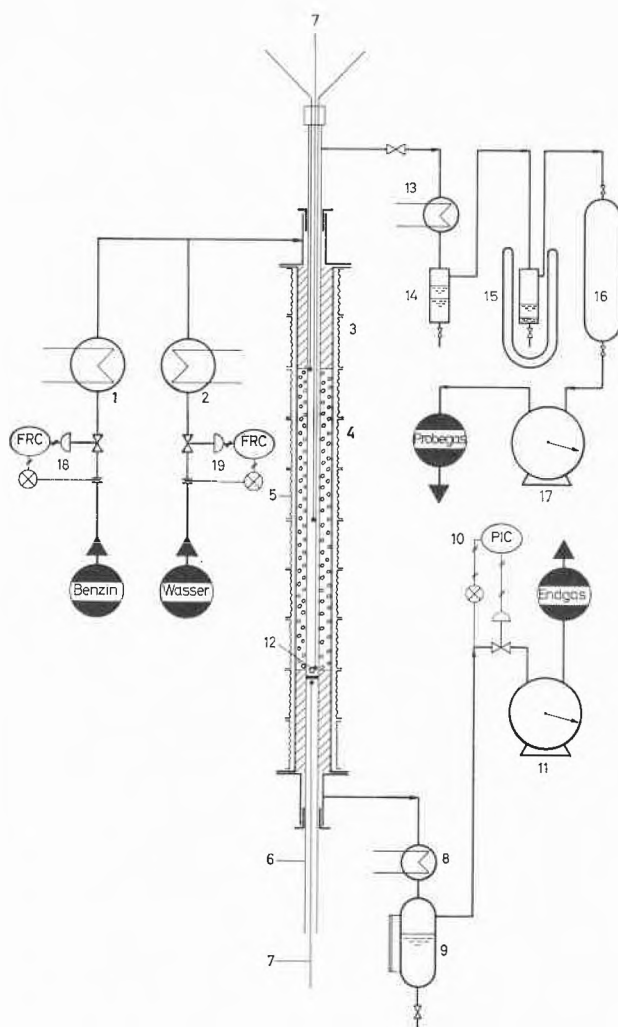


Abb. 32-1. Versuchsanlage. 1, 2 Verdampfer, 3 Überhitzer, 4 Reaktor, 5 elektrische Beheizung (zehn Zonen), 6 bewegliche Meßsonde, 7 Thermoelemente, 8 Kühler, 9 Kondensatabscheider, 10 Druckregler, 11 Endgasmesser, 12 Probenahme- stelle, 13 Probekühler, 14 Probekondensatabscheider, 15 Tiefkühl- falle, 16 Gasproben- flasche, 17 Probegasmesser, 18, 19 Einsatzmengen- regler

zu kälteren Reaktionszonen, hin abgeleitet. Dampf- und Benzinanteile wurden bei Atmosphärendruck im Kühler (13) kondensiert und im Abscheider (14) gesammelt. Eine Nachkühlung (15) erfaßte die Restfeuchte und leichtsiedenden Benzinanteile bis zu einem Taupunkt von -70°C . Anschließend wurde eine Gasprobenflasche (16) und ein Gasmesser (17) durchströmt. Das Probenahmesystem (13) bis (17) wurde vor jedem Versuch mit reinem Stickstoff gespült, um bei geringen Durchflußmengen, besonders bei Messungen im Eintrittsteil des Reaktors, eine Korrektur der Gasanalyse mittels des Stickstoffes vornehmen zu können.

Eine Verfälschung der Probeanalyse durch das Abziehen über rückläufige Temperaturen im Sondenrohr konnte nicht beobachtet werden, wenn die Probenahme mit einer Geschwindigkeit von mehr als 34 Nl/h Gas und Dämpfe erfolgte. Analysen von gleichzeitig mit dem Endgas entnommenen Proben am Katalysatoraustritt zeigten Abweichungen, die im Fehlerbereich der angewandten Analytik lagen.

Eine gaschromatographische Untersuchung der Benzinkondensate bei den verschiedenen Probenahmestellen zeigte mit zunehmender Benzinumsetzung eine Anreicherung der ein-

fachen Aromaten einerseits und eine solche der Normalparaffine mit $n < 7$. Durch diese Disproportionierung änderte sich das originale C/H-Verhältnis des Kohlenwasserstoff-Gemisches relativ wenig. Das spezifische Gewicht des Kondensates bei etwa 50% Benzinumsatz zeigte einen Anstieg von etwa 0,5%.

3.3. Meßresultate

Die Meßresultate sind in der Tabelle 33-1 zusammengefaßt.

Die Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen sind auf einen Einsatz von 1 kg Benzin pro Stunde umgerechnet in Tabelle 33-2 eingetragen.

Der Auswertung wurden diese gemittelten Daten zugrunde gelegt.

3.4. Auswertung

In Abb. 34-1 sind die entstandenen Gasmengen in Abhängigkeit von der relativen Reaktorlänge aufgetragen. Es läßt sich daraus erkennen, daß der Umsatz des Benzins mit dem Wasserdampf erst bei etwa 1/12 der Reaktorlänge beginnt. Die Anspringtemperatur liegt entsprechend t_{eff} der Abb. 34-5 bei ungefähr 435°C . Die Umsetzung des Benzins ist nach 8/12 bis 9/12 der Reaktorlänge praktisch beendet, also im Bereich von 585 bis 608°C . Von da bis zum Austritt aus dem Katalysator verläuft eine reine Methanspaltung.

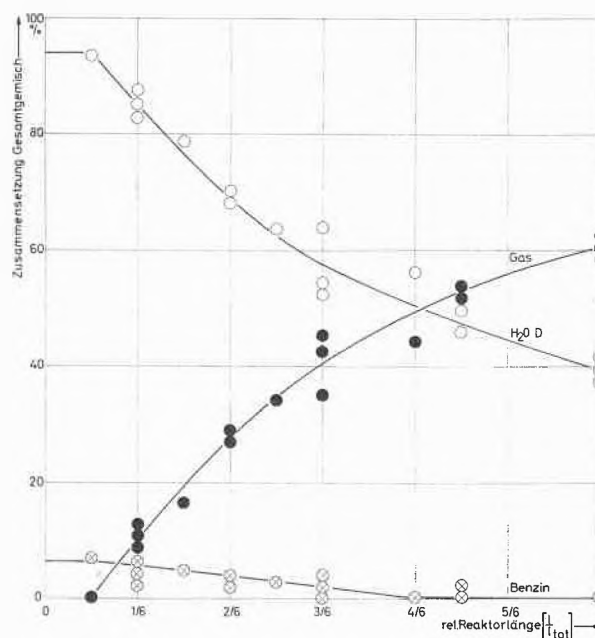


Abb. 34-1. Gemessene Anteile Benzindämpfe-Wasserdampf-Spaltgas in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Abb. 34-2 zeigt die Änderung der trockenen Gasanalyse in Abhängigkeit von der Reaktorlänge. Die primären Produkte sind Wasserstoff und CO_2 , da das wasserdampf unabhängige Boudouard-Gleichgewicht nur dann gegen Null strebt, wenn CO Null wird. Die Wasserstoffkonzentration sinkt anfänglich rasch ab, durchläuft ein Minimum von etwa 34 Vol.-% bei beendetem

Tabelle 33-1. Meßresultate

Versuchs-Nr.		5	4	6	14	16	3	13	17	2	8	12	18	1	9	11	19	7	10	15	20
Probenahmestelle	(l/l _{tot})	1/12	2/12	2/12	2/12	3/12	4/12	4/12	5/12	6/12	6/12	6/12	8/12	9/12	9/12	9/12	10/12	12/12	12/12	12/12	12/12
Wassermenge	(g/h)	825	827	821	848	833	829	852	835	828	825	860	827	827	824	873	828	825	839	849	828
Benzinmenge	(g/h)	311	314	312	308	306	314	308	310	316	314	311	309	319	313	313	310	313	308	306	307
Eintrittstemperatur	(°C)	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390
Austrittstemperatur	(°C)	720	702	715	715	715	707	720	715	710	707	713	713	700	712	690	710	712	708	707	717
Betriebsdruck	(ata)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
<i>Meßsondenentnahme:</i>																					
Wasserdampf	(Nl/h)	31,09	33,58	34,82	29,84	32,96	22,39	22,39	18,66	27,98	6,84	13,68	13,68	11,19	8,08	—	—	—	625,5	631,8	609,5
Benzin	(Nl/h)	2,197	1,255	2,089	1,868	2,041	0,706	1,020	0,707	0,628	0,157	0,314	0	0	0,079	—	—	—	0	0	0
Trockenes Gas	(Nl/h)	0	4,55	4,43	2,39	6,86	8,84	9,09	9,90	20,9	3,73	11,44	10,72	11,15	9,42	—	—	—	957,0	963,8	944,0
Temperatur	(°C)	423	459	471	490	520	495	511	528	548	530	552	600	612	600	613	646	712	708	707	717
<i>Gasanalyse (Vol.-%):</i>																					
CO ₂		—	19,9	22,7	20,8	—	20,7	22,2	22,2	20,6	21,7	21,0	21,3	21,5	20,7	20,3	20,3	16,5	16,9	16,6	—
C ₂ H ₄		—	0,2	0,1	0,2	—	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	—
CO		—	0,5	0,2	0,7	—	1,4	1,3	1,9	1,9	1,4	1,6	3,2	3,1	3,4	3,2	4,8	9,8	9,1	9,3	—
H ₂		—	62,9	64,1	59,2	—	48,7	49,1	40,7	36,8	38,9	39,0	36,0	34,6	35,1	35,4	38,6	48,1	48,3	48,5	—
CH ₄		—	16,5	12,9	19,1	—	29,2	27,3	35,1	40,5	38,0	38,2	39,3	40,7	40,7	41,0	36,2	25,6	25,7	25,6	—

Tabelle 33-2. Gemittelte Meßwerte

Meßstelle	(l/l _{tot})	0	1/12	2/12	3/12	4/12	5/12	6/12	7/12	8/12	9/12	10/12	11/12	1
<i>Gasanalyse (Vol.-%):</i>														
CO ₂		—	24,50	21,80	21,50	21,40	21,30	21,20	21,10	21,00	20,85	20,30	19,25	16,80
C ₂ H ₄		—	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
CO		—	0,00	0,45	0,70	1,00	1,30	1,65	2,05	2,55	3,25	4,80	6,80	9,45
H ₂		—	75,30	63,30	55,40	48,90	42,90	38,20	35,20	34,25	35,00	38,40	43,00	48,40
CH ₄		—	0,00	14,25	22,20	28,50	34,30	38,75	41,45	42,00	40,75	36,40	30,90	25,35
Brennwert <i>H₀</i>	(kcal/Nm ³)	—	2327	3333	3858	4269	4648	4940	5118	5156	5074	4802	4471	4179
<i>Mengen je kg Benzin:</i>														
Dampfkondensat	(Nm ³)	3,340	3,340	3,163	2,964	2,796	2,655	2,527	2,413	2,307	2,210	2,128	2,059	2,004
Benzinkondensat	(Nm ³)	0,222	0,222	0,204	0,176	0,142	0,107	0,072	0,040	0,016	0	0	0	0
Trockenes Gas	(Nm ³)	0	0	0,363	0,740	1,116	1,441	1,727	1,994	2,232	2,456	2,663	2,870	3,065
Temperatur	(°C)	390	435	463	484	503	523	543	564	586	608	636	668	711
<i>Gleichgewichtsannäherungen (°C):</i>														
<i>t_M</i> — <i>t_{eff}</i>	(grd)	—	— 708	35	48	49	42	29	16	9	6	6	6	2
<i>t_W</i> — <i>t_{eff}</i>	(grd)	—	∞	90	36	16	14	12	10	9	9	8	9	12
<i>t_B</i> — <i>t_{eff}</i>	(grd)	—	— 708	— 32	— 22	— 18	— 16	— 14	— 14	— 14	— 15	— 16	— 17	— 18
Wärmebedarf ΔH_{ges}	(kcal/kg)	0	98	347	535	663	749	813	885	936	977	1000	1223	1565
$\Delta (\Delta H_{ges})/1/12$	(l/l _{tot})	—	98	249	188	128	86	69	67	51	41	23	223	342

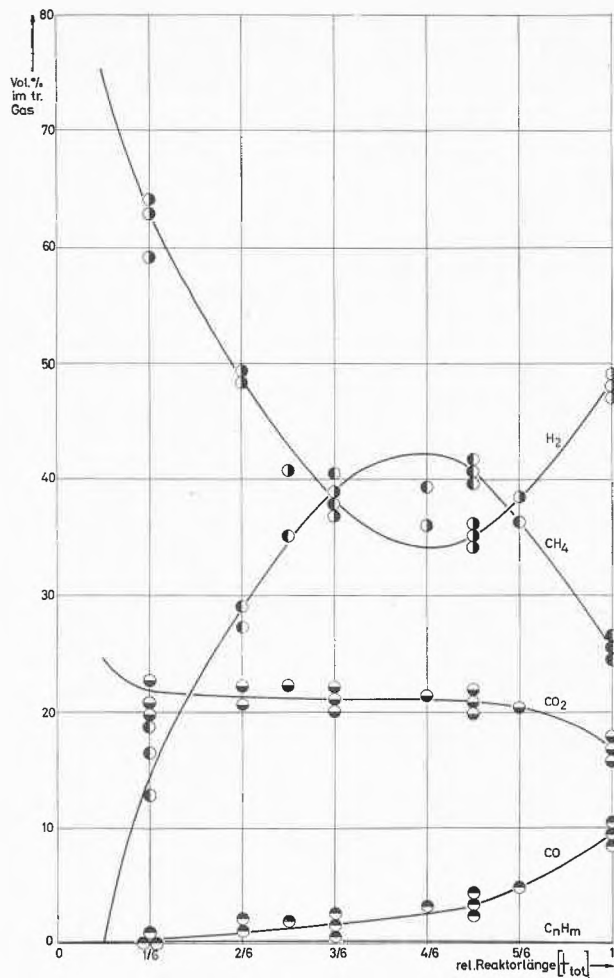


Abb. 34-2. Gemessene Anteile CO_2 , CO , H_2 , CH_4 im trockenen Spaltgas in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Benzinumsatz und steigt dann mit zunehmender Methanspaltung wieder an.

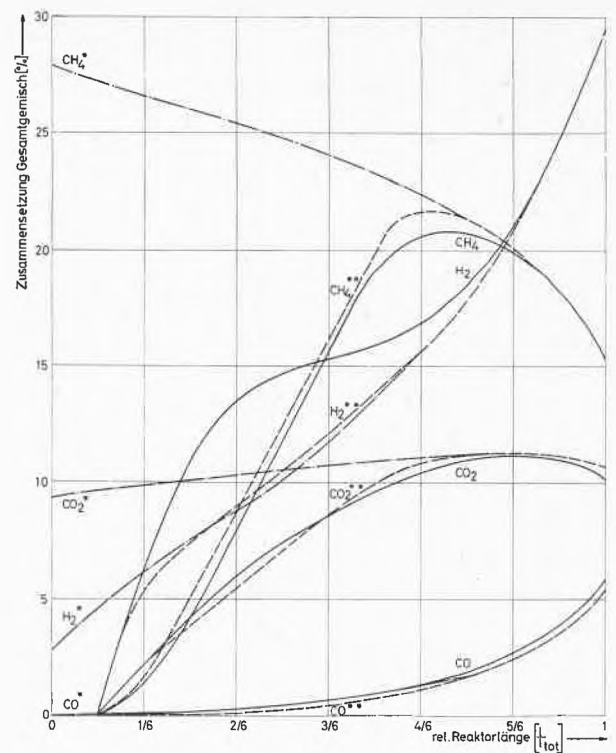
Die Grenzwerte für einen Benzinumsatz gegen Null liegen bei 75,43 Vol.-% H_2 und 24,57 Vol.-% CO_2 .

Die Kohlendioxidkonzentration fällt anfänglich gering ab, bleibt sodann bis zum vollendeten Benzinumsatz praktisch konstant und fällt im Bereich der Methanspaltung und Rückkonvertierung nochmals.

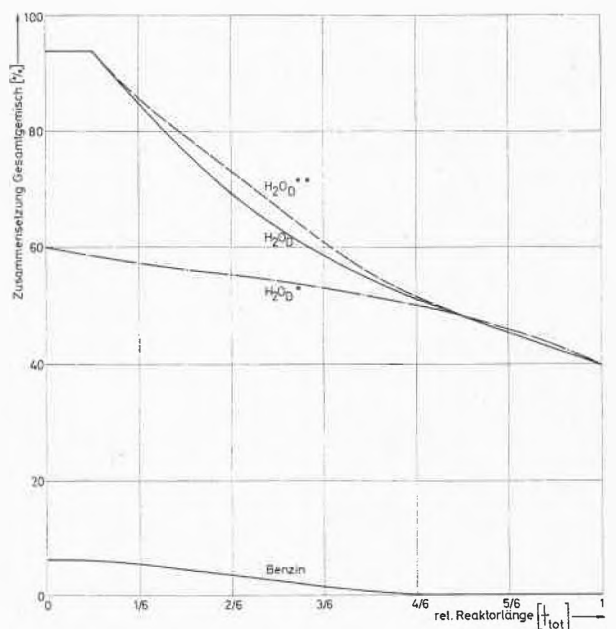
Der Methananteil steigt sehr rasch mit beginnender Benzinspaltung von 0 Vol.-% bis zu einem Maximum von etwa 42 Vol.-% und wird anschließend durch Spaltung mit Wasserdampf hauptsächlich zu Kohlenoxid und Wasserstoff wieder vermindert. Die Kohlenoxidkonzentration steigt mit beginnender Benzinspaltung erst langsam an, um im Gebiete der Methanspaltung eine steilere Zunahme zu erfahren.

Intermediär gebildete schwere Kohlenwasserstoffe, die gaschromatographisch zum überwiegenden Anteil als Äthylen identifiziert wurden, übersteigen kaum 0,2 Vol.-%. Sie verschwinden im Endgas praktisch vollständig.

In den Abbildungen 34-3a und 34-3b sind die auf feuchtes Gas bezogenen Gasanalysen zusammen mit den



34-3 a



34-3 b

Abbildungen 34-3a und 34-3b. Thermodynamische, kinetische und effektive Konzentrationen der Edukte und Produkte in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

kinetisch und thermodynamisch möglichen Konzentrationen in Funktion der Reaktorlänge aufgetragen.

Überschneidungen der thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen, wie sie in Abbildung 34-3a für Wasserstoff ersichtlich sind, bedeu-

ten lediglich, daß an den Schnittstellen für die vollständige wie für die teilweise Benzinumsetzung die gleiche Konzentration der betrachteten Komponente resultiert. Alle übrigen Konzentrationen sowie die absolut erzeugte Gasmenge haben völlig unterschiedliche Werte.

Die Abweichungen der effektiv gemessenen bzw. daraus gemittelten Konzentrationen von den kinetisch möglichen lassen aus den Abbildungen 34–3b und 34–3a erkennen, daß für die primäre irreversible Benzinspaltung stets mehr Wasserdampf umgesetzt wird, als die Gasphase für die Einstellung des kinetischen Gleichgewichtes benötigen würde.

So ist z. B. der Wasserdampfumsatz bei 2/6 der Reaktorlänge um etwa 3,9% zu groß. Dies hat zur Folge, daß etwa 21,7% mehr trockenes Gas entsteht, als dem kinetischen Gleichgewicht entsprechen würde. Das Gas wird somit an der Stelle wesentlich reicher an Wasserstoff und Kohlenoxiden als an Methan. Der zu Gas umgesetzte Kohlenstoff bleibt jedoch erhalten entsprechend der Voraussetzung eines bestimmten Benzinumsatzes an der entsprechenden Stelle.

Es ist angebracht, an dieser Stelle die Zuverlässigkeit der einzelnen Meßgrößen kritisch zu betrachten.

Relativ genau konnten Wasserdampfcondensat und trockene Gasmenge ermittelt werden. Bedeutend ungenauer sind die Benzinkondensatmengen und Gasanalysen von Kohlenoxid und Kohlendioxid. Kleine absolute Fehler im CO-Gehalt ergeben große Fehler in der Wassergasgleichgewichtskonstanten. Fehlmessungen von CO_2 , verursacht durch große physikalische Löslichkeit im Wasserdampfcondensat sowie im Benzinkondensat, ergeben eine grobe Verfälschung der Sauerstoffbilanz. Die absolute Temperaturmessung muß mit einem Fehler von mindestens $\pm 10^\circ\text{C}$ anberaumt werden.

Es wirken sich die erwähnten Fehler auf folgende Kurven aus:

thermodynamische Gleichgewichte:

Temperaturmeßfehler,

kinetische Gleichgewichte:

Temperaturmeßfehler und

Benzinumsatzmeßfehler,

effektive Werte:

Benzinumsatzmeßfehler,

Analysenfehler und

Längenfehler der Sondeneinstellung.

Aus diesen Überlegungen läßt sich eine eindeutige positive Abweichung nur von der Wasserstoffkonzentration und eine negative Abweichung von der Wasserdampfkonzentration feststellen. Der Kurvenverlauf für die CO_2 -Konzentration ist fraglich, insbesondere dürften bis zum vollständigen Benzinumsatz keine Schnittpunkte mit der kinetischen Gleichgewichtskonzentrationskurve auftreten. Aus Gründen der Sauerstoffbilanz müßten die tatsächlichen Werte oberhalb der kinetischen Kurve liegen.

Die Abweichungen vom möglichen kinetischen Methanisierungs-, Wassergas- und Boudouard-Gleichgewicht lassen sich am klarsten erkennen, wenn die den zugehörigen Molenbrüchen entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen mit der effektiven Temperatur verglichen werden.

In Abb. 34–5 sind für die genannten Molenbrüche die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen über der Reaktorlänge aufgetragen.

Die Gleichgewichtstemperatur für den Quotienten des Wassergases ist am Eintritt

$$\frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad t_{W\text{eff}}^* = \infty^\circ\text{C}.$$

Der Wert sinkt anfänglich sehr steil ab und verläuft dann wieder ansteigend, ungefähr parallel der effektiven Temperaturkurve mit einer Annäherung von etwa 10°C .

Der Quotient für das Methanisierungsgleichgewicht am Eintritt ist

$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad t_{M\text{eff}}^* = 0^\circ\text{K}.$$

Die Gleichgewichts-Temperatur-Kurve steigt im ersten Teil sehr steil an, schneidet die effektive Temperaturkurve und erreicht einen maximalen Abstand von etwa $+50^\circ\text{C}$ nach 1/3 des Reaktors. In der Folge verringert sich dann der Abstand zwischen den Kurven wieder, um im letzten Drittel der Katalysatorschicht mit einer positiven Differenz von etwa 6°C parallel zur Kurve t_{eff} zu verlaufen.

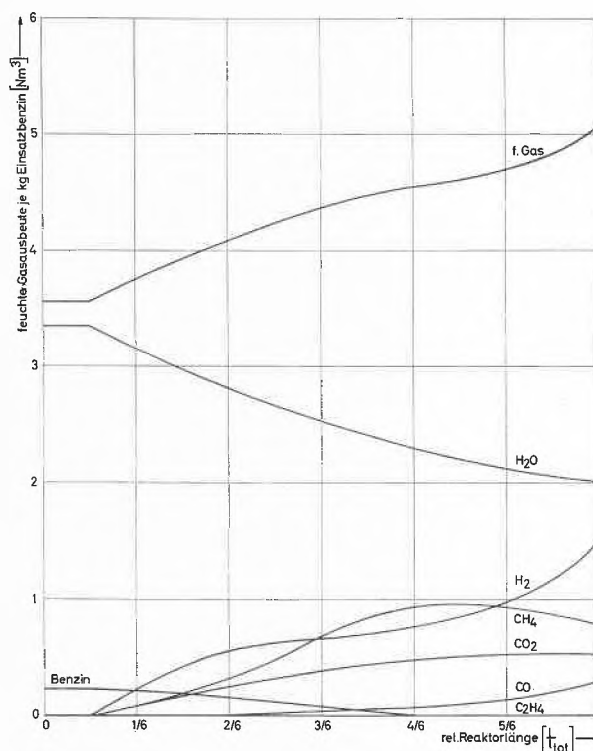


Abb. 34–4. Effektive Gasmengen der Edukte und Produkte pro 1 kg Einsatzbenzin in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Der Quotient für das Boudouard-Gleichgewicht ist am Eintritt des Reaktors

$$\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad t_{B \text{ eff}}^* = 0^\circ \text{K.}$$

Auch hier ist anfänglich mit steigendem Benzinumsatz ein steiler Anstieg der Gleichgewichts-Temperatur-Kurve zu beobachten. Die Kurve nähert sich dann von unten auf einem Minimalabstand von 14°C der effektiven Temperatur an der Stelle, wo der Benzinumsatz abgeschlossen ist, um sich dann wieder langsam von ihr zu entfernen.

Abb. 34-4 zeigt abschließend die erzeugten Gasvolumen nach Komponenten unterteilt bzw. die mit Fortschreiten der Reaktion abnehmenden Edukte.

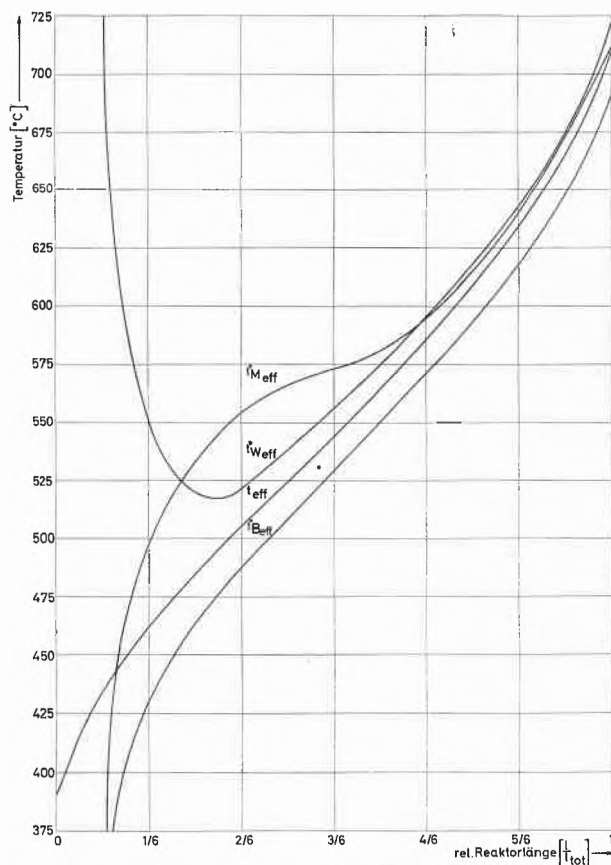


Abb. 34-5. Gleichgewichtstemperaturen für die Quotienten der Wassergas-, Methanisierungs- und Boudouard-Reaktion und effektive Betriebstemperatur in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

In Abb. 34-6 ist der Wärmebedarf für die Umsetzung von 1 kg Benzin mit 2,685 kg Wasserdampf in Abhängigkeit von der Reaktorlänge aufgetragen.

Im Gegensatz zum Weg entlang des thermodynamischen Gleichgewichtes werden beim effektiv beobachteten Prozeßablauf mit dem vorliegenden Katalysator keine exothermen Bereiche und auch keine autothermen Bedingungen durchlaufen. Die Reaktion verbraucht

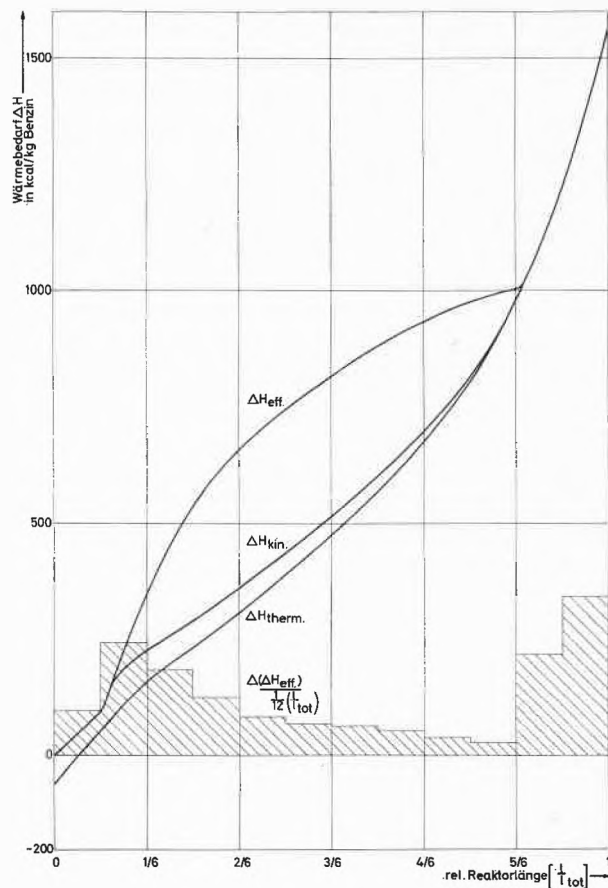


Abb. 34-6. Wärmebedarf der Benzinspaltung mit Wasserdampf bei der Einstellung des thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtes sowie beim effektiven Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

stets Wärme. Der gesamte Wärmebedarf bleibt, selbstverständlich unabhängig vom beschrittenen Weg, derselbe.

Da die Wärme von außen durch die Reaktorwand zugeführt werden muß, ist es für die Wahl der Beheizung,



Abb. 34-7. Spaltanlage zur Erzeugung von Reinwasserstoff aus Benzin. Rechte Bildseite: Spaltofen, linke Bildseite: zweistufige CO_2 -Wäsche mit Stripper

d.h. der Brenneranordnung und deren Kapazität, von Bedeutung, den Wärmebedarf in einzelnen Reaktorabschnitten zu kennen.

Zudem liegt eine Begrenzung im maximal zulässigen Wärmezufuß und der maximal zulässigen Rohrwandtemperatur der Reaktorrohre vor.

Der örtliche Wärmebedarf entspricht der ersten Ableitung der ΔH_{eff} -Kurve nach der Länge, d. h. je steiler die ΔH_{eff} -Kurve ansteigt, um so höher wird der örtliche Wärmebedarf. Für Abschnitte von je 1/12 der

Reaktionsrohrlänge ist der Wärmebedarf als Blockdiagramm in Abb. 34–6 eingetragen. Der Bedarf ist beim Anspringen der Reaktion in den ersten Blockabschnitten und beim Spalten der Methananteile im letzten Reaktorabschnitt am höchsten. Dazwischen wird ein Minimum an der Stelle erreicht, wo der Benzinumsatz abgeschlossen ist.

Den Herren der Geschäftsleitung der Heinrich Koppers GmbH danke ich für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse.

Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasenoxydation von Anthracen*

Von G. GUT und E. KLOPFENSTEIN

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

Summary

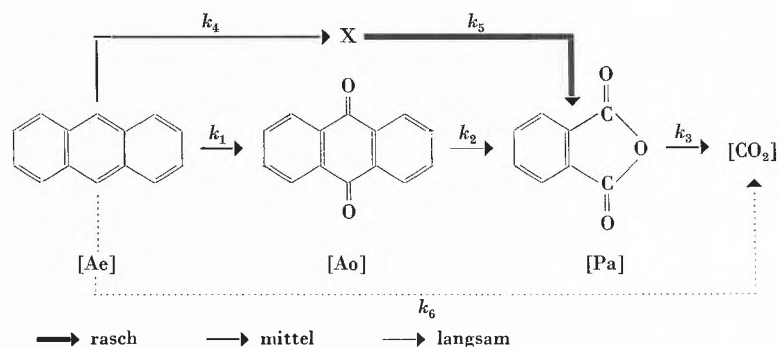
The macroscopic behaviour of the catalytic gas-phase oxidation of anthracene with air on a vanadium oxide catalyst has been investigated at temperatures between 350 and 486°C in an integral-fixed-bed reactor. In addition to the normal oxidation products, the existence of an instable intermediate (X) was proved by isolating 2-hydroxyl-1,4-anthraquinone. The suggested kinetic model was in good agreement with the experimental results and lead to the following conclusions: anthracene is transformed in a fast step to anthraquinone, which is practically stable at reaction conditions. In a simultaneous reaction, the intermediate product (X) is formed in a step 4 to 20 times slower, depending on the oxidation temperature. From this intermediate the main part of the phthalic anhydride is obtained by a very fast consecutive reaction. The complex temperature dependence of the formation of anthraquinone is due to the influence of pore diffusion and to a subsequent sudden variation of the oxygen content of the catalytically active component.

Heterogene Reaktionen laufen in der Regel nach einem komplexen Schema ab, so daß es nur bei sehr einfachen Prozessen gelingt, den wirklichen kinetischen Mechanismus zu erfassen. Damit fehlen aber weitgehend die Grundlagen, die zum Berechnen technischer Reaktoren notwendig sind. Ohne genauere Kenntnis des Reaktionsmechanismus sind aber keine quantitativen Voraussagen über Aktivität und Selektivität unterschiedlicher Katalysatoren möglich. Um dennoch Unterlagen über den Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen zu gewinnen, kann als Hilfsmittel zum Beschreiben einer Umsetzung das makrokinetische Verhalten herangezogen werden¹. Bei einem solchen, den experimentellen Befund genügenden makroskopischen Modell ist zu

berücksichtigen, daß auf dieser Basis extrapolierte, günstigere Reaktionsbedingungen durch Probemessungen überprüft werden müssen, denn Bruttogeschwindigkeitsgleichungen geben wohl den phänomenologischen Verlauf, nicht aber den eigentlichen Mechanismus einer Reaktion wieder. Wieweit solche Bruttodaten Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zulassen, soll im folgenden am Beispiel der Anthracenoxydation dargelegt werden.

1. Untersuchungen, Meßresultate und Auswertung

Die Untersuchungen wurden mit einem Anfangsmolenbruch ($X_{Ae,0}$) von 1 : 230 entsprechend einer Anthracenkonzentration von 0,4 Vol.-% durchgeführt. Dies ergab mit fortschreitender Oxydation nur eine sehr geringe Variation des Sauerstoffpartialdruckes, und so wurde vorerst versucht, die bei integraler Fahrweise gefundenen Meßdaten mit Geschwindigkeitsgesetzen pseudoerster Ordnung anzunähern. Das im allgemeinsten Fall mögliche Schema irreversibler Reaktionen² vereinfachte sich mit dem verwendeten Kontakt beim Anpassen der simulierten Kurven an die Meßpunkte zum nachfolgenden System, welches den Gleichungen (1) bis (5) und dem Analogschema in Abb. 1 und 1a entspricht.



* Eingegangen am 19. April 1967.

¹ O. LEVENSPIEL, *Chem. Reaction Eng.* 1962, International Edition, Wiley, New York/London.

² G. GUT und R. BRAUCHBAR, *Chimia* 18 (1964) 212.

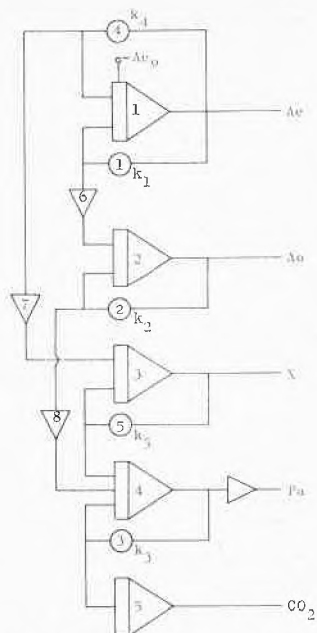
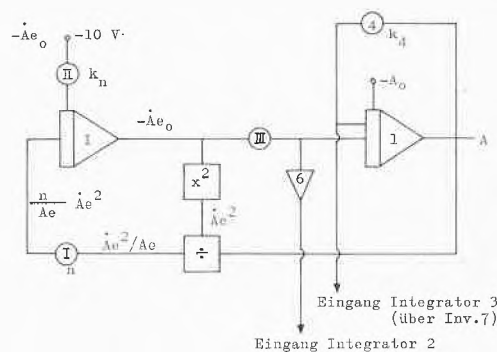


Abb. 1. Analogschema erster Ordnung

Abb. 1a. Zusatz n -ter Ordnung zum Analogschema Abb. 1

$$-\dot{Ae} = k_1 [Ae] + k_4 [Ae] + k_6 [Ae] \quad (1)$$

$$\dot{Ao} = k_1 [Ae] - k_2 [Ao] \quad (2)$$

$$\dot{X} = k_4 [Ae] - k_5 [X] \quad (3)$$

$$\dot{Pa} = k_2 [Ao] + k_5 [X] - k_3 [Pa] \quad (4)$$

$$\dot{CO} = k_3 [Pa] + k_6 [Ae] \quad (5)$$

Aus den Abbildungen 2, 4 und 5 ist ersichtlich, daß es nur bedingt gelang, den Verlauf der Anthracenumsatzkurven durch ein Gesetz erster Ordnung anzunähern. Das raschere Absinken der experimentell gemessenen Werte (Punkte in den Figuren) wies auf eine Ordnung $m < 1$ hin. Aufgrund der zweiten Ableitung der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung n -ter Ordnung [Gleichungen (6) und (7)] wurde ein Zusatz zum Analogschema (Abb. 1a) aufgestellt, der außer der Geschwindigkeitskonstanten k_n der Reaktion Anthracen-Anthrachinon zugleich auch deren Ordnung lieferte.

$$[Ae] = k_n [Ae]^n \quad (6)$$

$$\ddot{Ae} = k_n [Ae]^n \cdot \frac{n}{[Ae]} \cdot \dot{Ae} = [\dot{Ae}]^2 \cdot \frac{n}{[Ae]} \quad (7)$$

Gleichungen (1) und (2) ließen sich damit in (1a) und (2a) umformen:

$$-\dot{Ae} = k_n [Ac]^n + k_4 [Ac] \quad (1a)$$

$$[Ao] = k_n [Ac]^n - k_2 [Ao] \quad (2a)$$

Nach dieser Änderung konnte der Anthracenverbrauch ebenfalls mit den experimentellen Daten übereinstimmend beschrieben werden (Abb. 2). Aus den Darstellungen (Abb. 2 und 2a) geht hervor, daß sich Phthalsäureanhydrid und Kohlendioxid mit abnehmender Kontaktzeit asymptotisch der Abszisse nähern und demnach in einem konsekutiven Schritt entstanden sein müssen. Das entwickelte Kohlendioxid stimmt mit der Abnahme des Phthalsäureanhydrids überein. Die festgestellten Phthalsäureanhydridkonzentrationen aber können entgegen in der Literatur erwähnten Vermutungen^{3,4} im vorliegenden Fall nicht aus Anthrachinon resultieren, da dieses praktisch nicht mehr weiterreagiert.

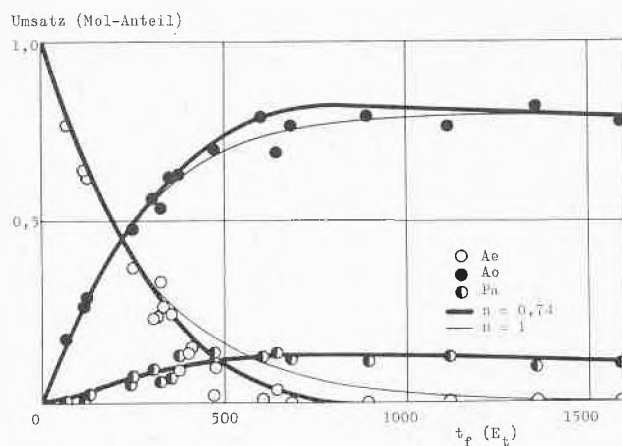


Abb. 2. Umsatz bei 400°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

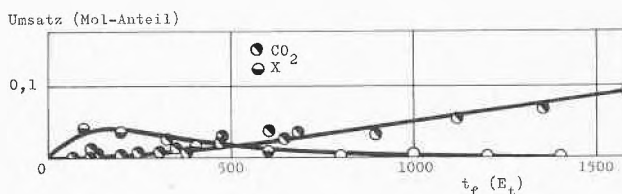


Abb. 2a. Umsatz bei 400°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

Der zuerst simultan mit der Anthrachinonmenge ansteigende und schon nach kurzem wieder sinkende Anteil an einem vorerst noch unbekannten Zwischenprodukt (Differenz in der Materialbilanz) führte zur später durch eingehende Untersuchungen bestätigten Hypothese, daß Phthalsäureanhydrid wohl in einer Folge-reaktion, aber nicht aus Anthrachinon, sondern aus dem

³ P. MARS, D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sci. (Spec. Suppl.)* 3 (1954) 41. P. MARS, *Proefschrift Techn. Hogesch. Delft* 1958.

⁴ J. A. MITCHELL, *J. Chem. Educ.* 9 (1932) 59.

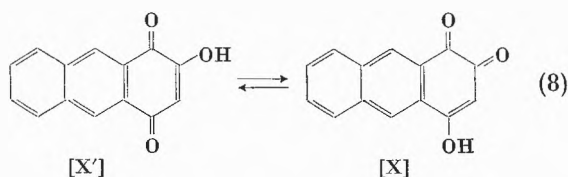
Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anthracenoxydation

Reaktions- temperatur t_K °C	Reaktions- ordnung n	Ae → Ao $10^3 k_n$ (*)	Ao → Pa $10^3 k_1$ E_t^{-1}	Pa → CO ₂ $10^3 k_2$ E_t^{-1}	Ae → X $10^3 k_3$ E_t^{-1}	X → Pa $10^3 k_4$ E_t^{-1}	Ae → CO ₂ $10^3 k_5$ E_t^{-1}	Ae → Ao k_1 s^{-1}	Ae → Pa k_2 s^{-1}	Pa → CO ₂ k_3 s^{-1}	Ae → X k_4 s^{-1}	X → Pa k_5 s^{-1}	Ae → CO ₂ k_6 s^{-1}
350	1 0,75	— 0,34	0,32 —	0,008 0,008	0,015 0,015	0,09 0,10	2,2 2,2	— —	1,4 —	0,04 —	0,06 —	0,39 —	9,6 —
377	1 0,76	— 1,04	1,22 —	0,014 0,014	0,16 0,22	0,30 0,37	7,0 7,0	— —	5,5 —	0,06 —	0,73 —	1,4 —	31,7 —
400	1 0,74	— 2,61	3,14 —	0,02 0,03	0,5 0,5	0,56 0,64	9,5 9,5	— —	14,7 —	0,13 —	2,3 —	2,6 —	44,6 —
425	1 0,75	— 5,16	5,70 —	0,03 0,03	0,6 0,6	1,24 1,50	15,0 15,0	0,52 0,75	27,7 —	0,14 —	2,9 —	6,0 —	72,7 —
455	1 0,75	— 5,80	7,53 —	0,05 0,05	0,6 0,6	1,50 1,35	15,0 15,0	0,45 0,52	37,8 —	0,23 —	3,0 —	7,5 —	75,3 —
470	1 0,75	— 14,23	20,40 —	0,16 0,16	3,5 3,5	0,91 0,91	29,8 29,8	— —	105,3 —	0,82 —	18,3 —	4,7 —	153,6 —
486	1 0,75	— 19,77	28,89 —	— —	— —	1,21 1,21	— —	— —	152,3 —	— —	— —	6,4 —	— —

$$(*) = [E_t^{-1} (\text{Mol/Mol Ae}_0)^{(n-1)}]$$

$$E_t = \left[\frac{\text{g Kat} \cdot \text{h}}{\text{Mol}} \right]$$

unstabilen Zwischenprodukt (X bzw. X') gebildet wird. Daneben deuteten noch nachfolgende Beobachtungen auf die Existenz einer oder mehrerer Zwischenverbindungen hin: mit zunehmender Kontaktzeit veränderte sich die Farbe der Produkte und in ähnlicher Weise auch diejenige der Natronlaugeauszüge von Dunkelrotbraun über Orange nach Hellgelb. Aus den alkalischen Analyselösungen schied sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine voluminöse, oft mit feinen hellgelben Nadelchen durchsetzte dunkelbraune Ausfällung aus. Durch fraktionierte Sublimation gelang es, einheitliche Nadeln zu isolieren, die zwischen 225 und 230 °C unter Zersetzen schmolzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einer charakteristischen karminroten Farbe lösten. Wahrscheinlich handelte es sich um die von P. MARS³ festgestellte, aber nicht weiter untersuchte Substanz mit Schmelzpunkt 224 °C. Durch Massenspektrum, IR-, UV- und NMR- sowie Elementaranalyse ergab sich, daß es sich hierbei um 2-Hydroxy-1,4-anthrachinon (X') handelt. Da das tautomere Gleichgewicht (8) in Lösungen fast vollständig auf der Seite des 2-Hydroxy-1,4-anthrachinons (X') liegt⁵, ist es dennoch möglich, daß sich auf dem Katalysator zuerst das 4-Hydroxy-1,2-Anthrachinon (X) bildet, das später unter dem Einfluß des Lösungsmittels in die schließlich isolierte Form übergeht.



Aus der Kinetik und den vorerwähnten Gründen scheint es plausibel, daß Phthalsäureanhydrid auf dem

verwendeten Katalysator zur Hauptsache über 1,2- oder 1,4-Anthrachinon entsteht. Nur ein sehr geringer Anteil resultiert aus dem Weiterabbau von 9,10-Anthrachinon, und allein bei diesem Schritt kommt das von P. MARS³ als denkbare Zwischenprodukt vorgeschlagene Chinizarinon in Frage. Die Ergebnisse der Untersuchungen decken sich mit den Ideen von I. I. IOFFE⁶, wonach die Selektivität einer Reaktion vom ersten Angriff des Sauerstoffes am organischen Molekül abhängt. Dieser erste Angriff bestimmt auch die Weiteroxydation der Verbindung, indem er den nächsten Schritt dirigiert.

Die kinetischen Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es muß dabei beachtet werden, daß den Konstanten der einzelnen Reaktionsstufen bezüglich Genauigkeit eine unterschiedliche Bedeutung zukommt. Am zuverlässigsten sind die Konstanten k_n bzw. k_1 und k_4 , d.h. die Werte für die Oxydation des Anthracens. Die Tabelle enthält auch Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, die sich aus der Umrechnung des Zeitfaktors t_f auf die nach Gleichung (9) definierte Kontaktzeit t ergeben:

$$t = \frac{V_b \cdot \varepsilon}{V_K^*} \quad (9)$$

V_b = Schüttvolumen

ε = Leervolumen

V_K^* = Volumendurchsatz bei Reaktionsbedingungen

Der Zusammenhang zwischen Zeitfaktor t_f und Kontaktzeit t ist durch Formel (10) gegeben:

$$t = \left[\frac{3600 \cdot \varepsilon \cdot X_{\text{Ae},0}}{V_M \cdot \varrho_b} \right] \cdot t_f \quad (10)$$

V_M = Molvolumen

$X_{\text{Ae},0}$ = Anfangsmolenbruch

ϱ_b = Schüttdichte

⁵ L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.* 50 (1928) 439, 465.

⁶ I. I. IOFFE, *Kinetics and Catalysis* (USSR, English translation) 3/2 (1962) 148.

Ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten soll nachfolgend versucht werden, detailliertere Erkenntnisse über den Ablauf der Anthracenoxydation zu gewinnen. Die Darstellung nach *ARRHENIUS* ergibt keine einfache Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 3). Der untere lineare Bereich, entsprechend einer Bruttoaktivierungsenergie von 35 kcal/Mol, geht oberhalb von 400°C in eine schwächer geneigte Kurve über, um sich zwischen 455 und 470°C sprunghaft zu verändern.

Wie aus den Abbildungen 3 bis 5 hervorgeht, ändert sich in diesem Gebiet auch die Selektivität sprunghaft, und die Anthrachinonausbeute steigt von rund 80% auf 92 bis 95% an. Katalysatorchargen, die bei 470°C oder 486°C gebraucht worden waren, zeigten nach dem Entfernen aus dem Reaktionsrohr nicht mehr, wie dies bei Temperaturen unterhalb 455°C der Fall war, eine gräulichgrüne, sondern eine rotbraune Farbe. Der Kontakt lag demnach bei hohen Temperaturen in einem höheren Oxydationsgrad vor als bei niedrigen Temperaturen. Im weiteren zeigte eine bei 470°C gebrauchte Katalysatorcharge bei einem direkt anschließenden Versuch

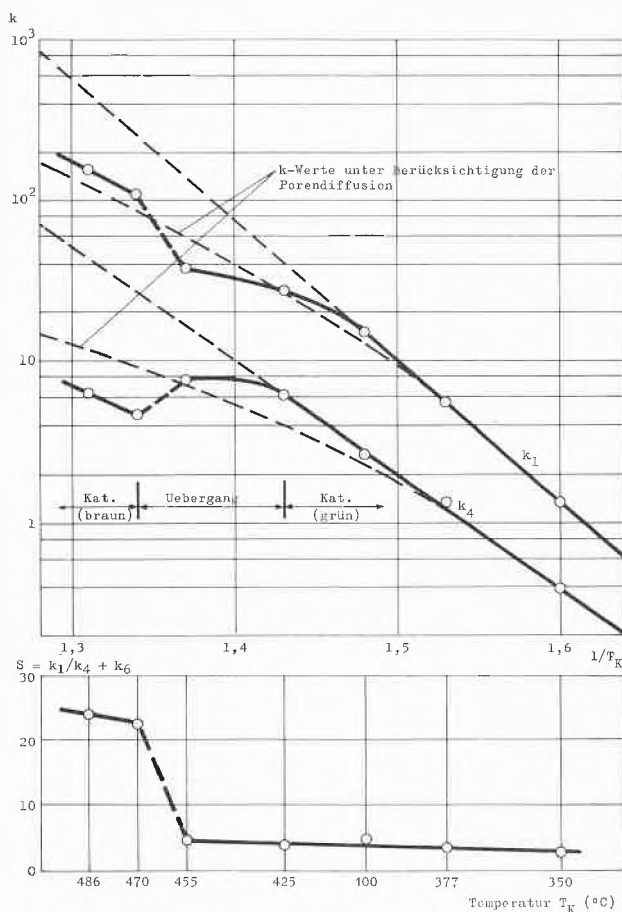


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_4 sowie Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur

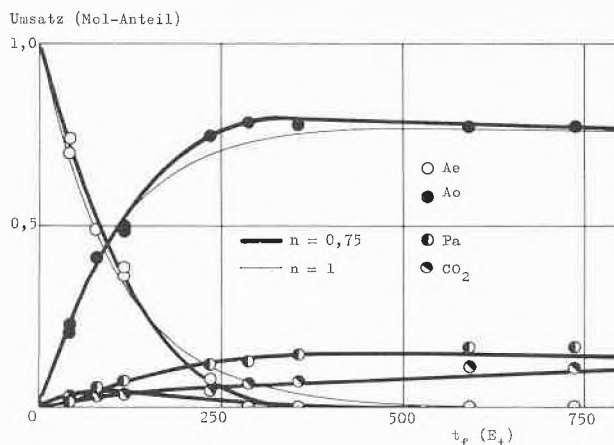


Abb. 4. Umsatz bei 455°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechner bestimmt

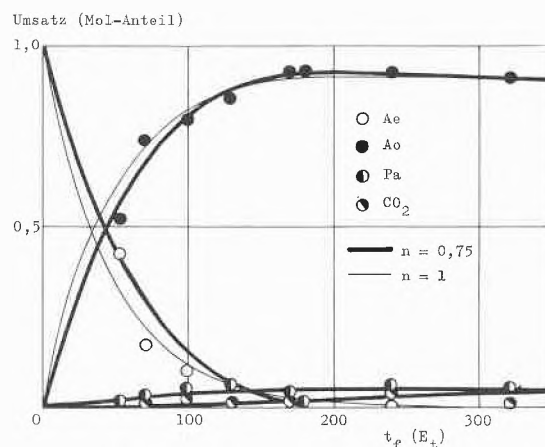


Abb. 5. Umsatz bei 470°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechner bestimmt

bei 400°C anfänglich eine viel höhere Aktivität und Selektivität. Die dieser Temperatur entsprechende Aktivität und Selektivität bildeten sich aber langsam wieder zurück.

In Abb. 3 sind auch die nach den von A. WHEELER⁷ und P. B. WEISZ und C. D. PRATER⁸ entwickelten Kriterien für den Einfluß der Porendiffusion berechneten Umsatzwerte eingezeichnet. Da, wie experimentell festgestellt wurde, die Filmdiffusion im untersuchten Temperaturbereich den Reaktionsablauf nicht beeinflusste, vereinfachte sich die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{Ae \rightarrow Ao}$ gültige Gleichung zur Beziehung (11):

$$r_{Ae \rightarrow Ao} = k_1^* [Ae] \cdot \eta. \quad (11)$$

Die k_1^* -Werte ergaben sich als Näherung aus der Verlängerung der Arrhenius-Geraden.

⁷ A. WHEELER, *Advances in Catalysis* 3 (1951) 249; *Catalysis* 2 (1955) 105.

⁸ P. B. WEISZ und C. D. PRATER, *Advances in Catalysis* 6 (1954) 144.

2. Diskussion

Die Oxydation von Anthracen verläuft hauptsächlich über zwei Wege. Wird zuerst der mittlere Ring angegriffen, entsteht 9,10-Anthrachinon, das nur schwer weiterreagiert. Tritt der Sauerstoff aber mit einem der endständigen Ringe in Reaktion, bildet sich über ein instabiles 2-Hydroxy-1,4-anthrachinon oder 4-Hydroxy-1,2-Anthrachinon Phthalsäureanhydrid. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dürfte eine Folge des Porendiffusionseinflusses und einer sprunghaften Änderung der katalytisch aktiven Komponente sein. Angefangen bei den unteren Temperaturen, ergeben sich folgende Bereiche in der Arrhenius-Darstellung:

- Bis etwa 400 °C bleibt der Einfluß der Porendiffusion gering. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien entsprechen den Werten der eigentlichen chemischen Reaktion.
- Über 400 °C wirkt sich die Porendiffusion immer stärker auf den Oxydationsablauf aus. Dies führt zu einer Abnahme der Neigung der Geraden sowie zu einer scheinbaren Parallelreaktion Anthracen-Kohlendi-oxid.
- Zwischen 455 und 470 °C steigen Aktivität und Selektivität des Katalysators sprunghaft an, um sich oberhalb dieses Gebietes wahrscheinlich wieder nach einer Arrhenius-Abhängigkeit, kombiniert mit Porendiffusionseinfluß, zu verändern.

Das Verhalten des Katalysators steht im Widerspruch zu einem Redox-Mechanismus. Die beobachtete Wirkungsweise entspricht eher einem Donator-Akzeptor-Modell^{2, 10, 11, 12}. Die graugrüne, eine Wertigkeitsstufe des Vanadiums unter Fünf anzeigende Färbung des Katalysators nach Versuchen bei Temperaturen unter 455 °C weist auf einen stationären Oxydationszustand des Kontaktes hin, bei welchem die vom Anthracen abgegebenen Elektronen das Vanadium soweit reduziert halten, daß die höhere elektrische Leitfähigkeit der niedrigeren Oxide die Übertragung aller Elektronen gewährleisten. Oberhalb 470 °C nimmt der Sauerstoff die Elektronen schneller auf, als sie das Anthracen nachzuliefern vermag, und der Katalysator liegt danach in der höher oxydierten braunen Form vor. Inwiefern die bei Temperaturen über 470 °C festgestellte Selektivitätszunahme mit der geringeren Fähigkeit des Kontaktes, Sauerstoff zu adsorbieren, im Zusammenhang steht, bleibt noch eine offene Frage, und nähere Aufschlüsse über Einzelschritte des Reaktionsmechanismus können erst erhalten werden, wenn die Halbleitereigenschaften des eingesetzten Katalysators eingehender bekannt sind.

3. Experimentelles

a) Katalysator

Der verwendete Katalysator setzte sich aus 12,4% Vanadium-V-Oxid, 25% Kaliumsulfat und 62,5% Silicat-Trägermaterial zusammen. Zum Formieren wurde der Kontakt während 16 Stunden auf 800 °C erhitzt. Vor jeder Messung wurde 3 bis 5 Stunden lang eingefahren. Aus Tabelle 2 ist die Textur der verwendeten Korngrößen von 2,0 bis 2,5 mm ersichtlich (Verhältnis Korn/Rohrdurchmesser = 0,15). Sämtliche Daten stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar. Die scheinbare Partikeldichte ρ_p schließt Poren mit einem Radius $r < 75\,000 \text{ \AA}$ nicht mit ein. Die spezifische Oberfläche wurde sowohl nach

Tabelle 2. Textureigenschaften des Katalysators

Schüttdichte im 15-mm-Rohr	$\rho_b = 0,600 \text{ g/cm}^3$
Wahre Dichte (mit He bestimmt)	$\rho_w = 2,414 \text{ g/cm}^3$
Scheinbare Dichte (aus V_g [Drupo], ρ_b , ρ_w)	$\rho_{p,1} = 1,117 \text{ g/cm}^3$
Scheinbare Dichte (Hg-Pyknometer)	$\rho_{p,2} = 1,093 \text{ g/cm}^3$
Leervolumenanteil	$\varepsilon = 0,464 = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_w}$
Porosität	$\theta = 0,537 = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w}$
Spezifisches Porenvolumen (Drupo)	$V_g = 0,441 \text{ cm}^3/\text{g}$
Spezifisches Porenvolumen (total)	$V_g = 0,552 \text{ cm}^3/\text{g}$
Spezifische Oberfläche (BET)	$S_g = 0,900 \text{ m}^2/\text{g}$
Spezifische Oberfläche (Drupo)	$S_g = 1,067 \text{ m}^2/\text{g}$
Äquivalenter Porenradius (Drupo)	$r_e = 8300 \text{ \AA} = \frac{2 V_g}{S_g}$

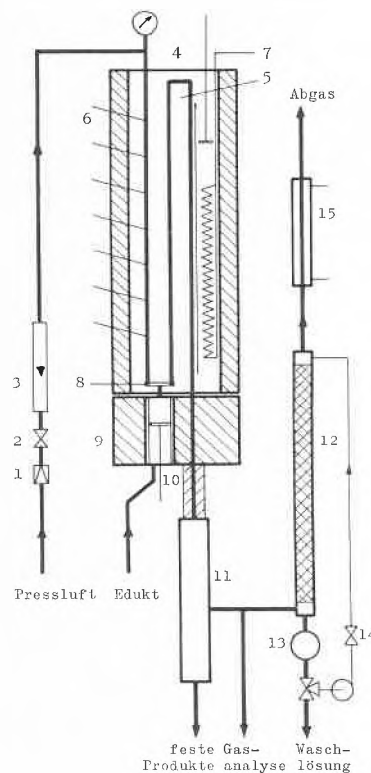


Abb. 6. Schema der Oxydationsapparatur. 1 Reduzierventil, 2 Nadelventil, 3 Rotameter, 4 Reaktor, 5 Salzbad, 6 Thermoelementstützen, 7 Heizspirale, 8 Verdampferteller, 9 Blockofen, 10 Edukt dosierung, 11 Abscheider, 12 Waschturm, 13 Auffanggefäß, 14 Nadelventil, 15 Kühler

⁹ L.Y. MARGOLIS, *Advances in Catalysis* 14 (1963) 429.

¹⁰ V.A. ROILER und V.A. YUZA, *Kinetics and Catalysis* (USSR, English translation) 3 (1962) 302.

¹¹ G.L. SIMARD, J.F. STEGER, R.J. ARNOTT und L.A. SIEGEL, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 1424.

¹² V.J. LEE und D.R. MASON, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis* 1 (1964) 556.

der BET-Methode als auch mit dem Quecksilber-Druckporosimeter (Drupo-Werte) bestimmt¹³.

b) Apparatur

Die in Abb. 6 wiedergegebene Apparatur bestand im wesentlichen aus Dosiervorrichtung, Reaktor und Abscheidesystem. Die Luft gelangte über Reduzierventil (1) und Nadelventil (2) durch Rotameter (3) in das erste Reaktionsrohr. Von unten konnte mittels Dosierkolben (10) geschmolzenes Anthracen zugespiesen werden. Der Reaktor enthielt drei Rohre mit einem inneren Durchmesser von 15 mm. Je 7 seitliche Stutzen (6) erlaubten das direkte Einführen von Thermoelementen in die Schüttungsschicht. Als Wärmeübertragungsmittel zirkulierte eine Mischung von Natriumnitrat/Kaliumnitrat 1:1 in einem vertikalen Kreislauf um das eingebaute Leitblech. Die eintretende Luft erwärmte sich im ersten Rohr annähernd auf Reaktionstemperatur, nahm über dem Teller (8) die zudosierte Menge Anthracen auf, mischte sich längs des nächsten, aufsteigenden Rohres mit dem Edukt und durchströmte schließlich von oben her das mit dem Katalysator beschickte Reaktionsrohr. Das Reaktionsgemisch wurde durch zwei unterschiedliche, in Serie eingebaute Systeme aufgefangen. Der größte Teil der schwerflüchtigen Substanzen schied sich im Trockenabscheider (11)

¹³ A. GUYER jr., B. BÖHLEN und A. GUYER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2103.

aus. Der Rest wurde im Waschturm (12) in Chloroform absorbiert.

c) Analyse

Anthracen wurde über eine Diels-Alder-Reaktion^{14,15} mit Maleinsäureanhydrid bestimmt. Der Anthrachinongehalt wurde polarographisch^{16,17} mit Hilfe eines Polarecord E-261 der Firma Metrohm AG, Herisau, ermittelt. Als Elektrolyt diente ein mit Kaliumchlorid gesättigter Borsäure-(0,1 m)-Natronlauge-(0,1 m)-Puffer in 64prozentigem, mit Toluol denaturiertem Äthanol. Bei einem pH-Wert von 11,75 zeigte Anthrachinon gegenüber einer Silberchloridelektrode ein Halbstufenpotential von $-0,717 \pm 0,002$ V.

Phthalsäureanhydrid wurde durch Rücktitration der Natronlaugeauszüge bestimmt. Dies war insofern zulässig, als sich zeigte, daß Maleinsäure höchstens in Spuren im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die zur Kohlendioxidbestimmung abgezweigten Gase wurden, um in Spuren vorhandenes Kohlenmonoxid zu oxydieren, über Hopkalit geleitet und anschließend mit einem selbstregistrierenden Gerät E-0106 der Maihak AG, Hamburg, analysiert (Meßbereich 0 bis 5% CO₂).

¹⁴ I. UBALDINI, V. CRESPI und F. GUERRIERI, *Ann. Chim. Appl.* 39 (1949) 77.

¹⁵ W. SCHMIDT, *Brennstoff-Chem.* 33 (1952) 176.

¹⁶ K. SCHWABE, *Polarographie und chemische Konstitution, Sci. Chim.* 8 (1957) 116, 332.

¹⁷ S. SIGGIA, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 22/5 (1960) 334.

Über physikalische Vergiftung und Adsorptionseigenschaften von Feststoffkatalysatoren*

Von B. BÖHLEN und P. GRIMM

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane at temperatures of 100 to 200°C on two nickel-catalysts was studied experimentally. It was shown that due to physical adsorption of inert vapours such as *n*-hexane, iso-octane, decaline or the reaction product cyclohexane, a physical poisoning of the catalysts takes place.

Taking the adsorption equilibria in mixed vapour phases into account, the relative catalytic activity *F* was found to be some function of the coverage θ_G of the catalyst surface with poison. For a microporous catalyst an equation $F = 1/(1 + \theta_G)$ could be established. The poisoning of a macroporous catalyst followed the equation $F = (1 - \theta_G)$. It was further found, that in the case of benzene hydrogenation departures from the Arrhenius law are due to such poisoning phenomena.

1. Einleitung

Als Katalysatorgifte werden Stoffe bezeichnet, die befähigt sind, die Aktivität eines Katalysators unter gegebenen Reaktionsbedingungen teilweise oder ganz aufzuheben. Die Vergiftung spielt in der Katalysatechnik eine bedeutende Rolle, hat sie doch bekanntlich in öko-

nomischer und betrieblicher Hinsicht meist schwerwiegende Folgen. Aber auch in der Katalysatorforschung treten Katalysatorgifte unangenehm in Erscheinung. Durch eine laufende, unkontrollierbare Veränderung der Katalysatoraktivität werden reaktionskinetische Studien erschwert und die Aussagekraft wie auch eine korrekte Interpretation von Meßergebnissen in Frage gestellt. Üblicherweise gelten solche Stoffe als Katalysatorgifte, die im Vergleich zu den Edukten und Produkten eine bevorzugte Affinität zum Katalysator aufweisen, d. h. Stoffe, die mit der aktiven Katalysatorkomponente eine typische chemische Bindung einzugehen vermögen. Eine Affinität zum Katalysator ist nun aber nicht nur bei chemisorptiver Bindung gegeben, sondern liegt, wenn auch in energetisch schwächerem Ausmaß, bei einer rein physikalischen Adsorption vor. Wegen der fließenden Übergänge in den Bindungsenergien zwischen typischer physikalischer Adsorption und typischer Chemisorption ist es schwierig, die Grenzen für den Beginn einer chemischen Vergiftung festzulegen. Es erweist sich deshalb als sinnvoll, desaktivierende Sorptionsvorgänge an Katalysatoren allgemein als Vergiftung aufzufassen.

* Eingegangen am 1. Mai 1967.

Verschiedene, zum Teil nicht erklärbare Phänomene der heterogenen Gaskatalyse haben nun dazu Anlaß gegeben, speziell die Vergiftung durch physikalische Adsorption näher zu untersuchen. Es wurde damit insbesondere eine Beantwortung der Fragen angestrebt, in welchem Ausmaß die Aktivität eines Katalysators durch physikalische Vergiftungsvorgänge beeinflusst wird und welche Zusammenhänge zwischen dem Aktivitätsverlust und den Adsorptionscharakteristika eines Katalysators bestehen.

2. Experimentelles

2.1. Nomenklatur

b	Adsorptionskoeffizient
c	Konzentration (mol/l)
F	relative Aktivität
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (min^{-1})
p	Partialdruck (Torr)
p_s	Sättigungsdruck (Torr)
p/p_s	relativer Druck
r	Reaktionsgeschwindigkeit (mol/min · l)
t	Zeit (min)
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
V	(Apparate-) Volumen (l)
V_K	Katalysatorvolumen (l)
$\bar{V}$	volumetrischer Durchsatz (l/min)
τ	Verweilzeit = $V_K/\bar{V}$ (min)
x	Umsatz
θ	Bedeckungsgrad

Indices: B, C, G für Benzol, Cyclohexan, Gift
 e, a für Reaktoreingang bzw. -ausgang
 0 für Anfangsbedingungen

2.2. Allgemeines und Apparatives

Zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen der Katalysatoraktivität und dem Vergiftungsgrad mußten in praktischer Hinsicht folgende Kriterien beachtet werden:

- Die Versuchsanordnung mußte es gestatten, die Katalysatoraktivität zu messen.
- Die Adsorptionscharakteristika des Katalysators gegenüber den Edukten und Produkten sowie dem Katalysatorgift mußten unter Reaktionsbedingungen bekannt sein.

Als Maß für die Katalysatoraktivität diente die sogenannte relative Aktivität F , d.h. die Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im vergifteten (k_G) und unvergifteten (k_0) Zustand, entsprechend $F = k_G/k_0$. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte einerseits in einer Kreislaufapparatur mit Differentialreaktor, andererseits in einer üblichen Strömungsapparatur. Zur Ermittlung der Adsorptionscharakteristika wurde eine Thermo-Vakuum-

Waage¹ verwendet, die es gestattete, die Adsorptionsgleichgewichte der einzelnen Reaktionspartner unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen.

2.3. Reaktionssystem

Die praktischen Untersuchungen wurden am Beispiel der Gasphasenhydrierung von Benzol zu Cyclohexan an zwei Nickelkatalysatoren durchgeführt. Diese Reaktion erwies sich in verschiedener Hinsicht als geeignet:

- Sie verläuft eindeutig, d.h. praktisch ohne Bildung von Nebenprodukten.
- Bei genügend großem Wasserstoffüberschuß liegt das Gleichgewicht der Reaktion bei Temperaturen von 100 bis 200 $^{\circ}\text{C}$ ganz auf der Produktseite, womit sie in reaktionskinetischer Hinsicht als irreversibel behandelt werden darf.
- Das System läßt sich analytisch einfach und zuverlässig charakterisieren.
- Eine Katalysatorvergiftung ist durch physikalische Adsorption verschiedener inerter, den Reaktionsverlauf nicht beeinflussender Stoffe, wie z.B. *n*-Hexan, Isooctan, Dekalin oder dem Reaktionsprodukt selbst, möglich.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Betriebsdaten, wie sie für die Untersuchungen angewandt wurden, für die Kreislauf- und die Strömungsapparatur zusammengestellt.

Tabelle 1. Betriebsdaten für die Apparaturen zur Untersuchung der physikalischen Vergiftung

Meßgröße		Kreislauf- apparatur	Strömungs- apparatur
Benzolpartialdruck	Torr	40	94
Giftpartialdruck	Torr	$< p_s^{20^{\circ}}$ *	$< p_s$ **
Totalsdruck	Torr	760	760
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	100–200	140
Durchsatz	l/min	8,4	1,94
Katalysatormenge	g	20	10
Reaktordurchmesser	cm	1,7	2,1

* Giftpartialdruck, begrenzt durch Sättigungsdruck bei 20 $^{\circ}\text{C}$

** Giftpartialdruck, begrenzt durch Sättigungsdruck bei Reaktionstemperatur

3. Messungen und Auswertung

3.1. Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war eine Kenntnis der Reaktionsordnung Voraussetzung. Nachdem diese aufgrund verschiedener Literaturangaben^{2,3,4,5} umstritten ist, waren entspre-

¹ B. BÖHLEN und A. GUYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1815.

² C. HERBO, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 321.

³ A. BALADIN, *Acta Physicochim. USSR* 22 (1947) 81, 101, 338.

⁴ O. BEEK und A. W. RITCHIE, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950) 159.

⁵ J. NICOLAY, R. MARTIN und J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 57 (1948) 555.

chende Untersuchungen unumgänglich. Diese wurden mit der erwähnten Kreislaufapparatur vorgenommen und führten zum Befund, daß die Reaktion im Temperaturbereich von 100 bis 200°C unter den gegebenen Bedingungen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich Benzol entspricht. Der zeitliche Konzentrationsverlauf ist für zwei Reaktionstemperaturen in Abb. 1 dargestellt.

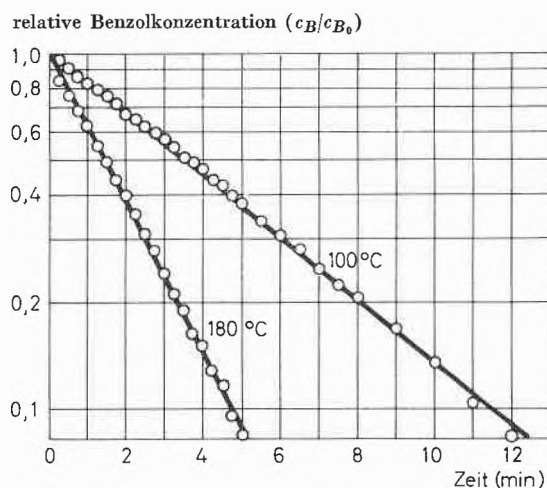


Abb. 1. Relative Benzolkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Kreislaufapparatur, Katalysator A)

3.2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die grundlegenden Vergiftungsversuche wurden mehrheitlich in der Kreislaufapparatur durchgeführt. Diese bestand gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 2 im wesentlichen aus einer Kombination eines Differentialreaktors mit einem Vorrats- bzw. Mischbehälter. Mittels einer speziellen Vorrichtung wurde der Druck im Kreislaufsystem durch Zufuhr von Wasserstoff konstant gehalten, wobei der Wasserstoffverbrauch als direktes Maß für den Reaktionsumsatz bzw. die laufende Benzolkonzentration verwendet werden konnte.

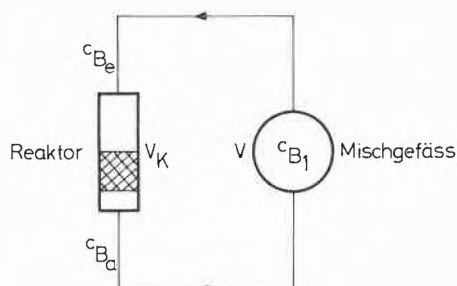


Abb. 2. Schema der Kreislaufapparatur

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Bilanzgleichung (1) und der für eine irreversible Reaktion erster Ordnung gültigen kinetischen Gleichung (2) ermittelt:

$$\text{Bilanzgleichung: } \frac{dc_B}{dt} = \left(\frac{V}{V} \right) (c_{B_a} - c_{B_e}). \quad (1)$$

$$\text{Kinetische Gleichung: } \frac{c_{B_a}}{c_{B_e}} = e^{-k_1 \cdot \tau}. \quad (2)$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen und Integration folgt:

$$\ln \frac{c_B}{c_{B_0}} = \left(\frac{V}{V} \right) [e^{-k_1 \cdot \tau} - 1] \cdot t. \quad (3)$$

Bei konstant gehaltenen Versuchsbedingungen war es somit möglich, die Geschwindigkeitskonstanten aufgrund des zeitlichen Verlaufes der Benzolkonzentration zu bestimmen. Die Anordnung gestattete es auch, die relative Aktivität als Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im vergifteten und unvergifteten Zustand mit geringem Aufwand zu ermitteln.

3.3. Bestimmung der Adsorptionscharakteristika

Mittels der erwähnten Thermo-Vakuum-Waage wurden für die Reaktionspartner Benzol und Cyclohexan sowie für die einzelnen als Katalysatorgifte verwendeten Stoffe im Temperaturbereich von 100 bis 200°C die Adsorptionsisobaren bestimmt. Typische Meßwerte sind in Abb. 3 am Beispiel der Adsorption von Cyclohexan graphisch dargestellt.

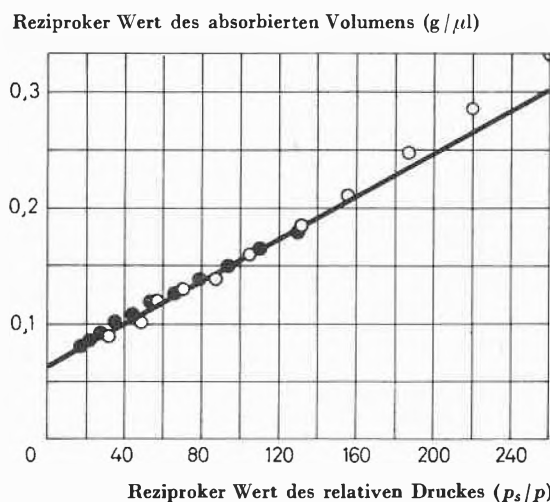


Abb. 3. Adsorptionsisobaren von Cyclohexan am Katalysator A. Temperaturbereich 100 bis 200°C. Partialdruck p_C : ○ 38 Torr, ● 76 Torr

Es zeigte sich, daß bei den praktisch angewandten relativen Drucken im Bereich von $p/p_s = 0,008$ bis 0,05 die Langmuirsche Gleichgewichtsbeziehung Gültigkeit hat und daß bei Anwendung des Sorbatvolumens als Adsorptionskenngröße die Adsorptionsisothermen für Temperaturen von 100 bis 200°C angenähert durch eine einzige Universalisotherme⁶ dargestellt werden können.

⁶ H. U. BÜRKI, Diss. ETH (1964).

Zur Kennzeichnung der Adsorptionsverhältnisse in der Katalysatorschicht ergaben sich aber insofern Schwierigkeiten, als Mehrstoffsysteme zu berücksichtigen waren und diese stets eine Mischadsorption zur Folge haben. Für Gemische von Stoffen mit ähnlichem adsorptivem Verhalten gelingt es, die sich einstellenden Adsorptionsgleichgewichte nach der Beziehung von MARKHAM-BENTON⁷ aufgrund der individuellen Adsorptionskoeffizienten sowie den jeweiligen Partialdrücken zu berechnen.

Für das vorliegende System resultierte bei Vernachlässigung der Wasserstoffadsorption folgende Beziehung für die Oberflächenbedeckung durch das Gift:

$$\theta_G = \frac{b_G (p_G/p_{G_s})}{1 + b_B (p_B/p_{B_s}) + b_C (p_C/p_{C_s}) + b_G (p_G/p_{G_s})} \quad (4)$$

Eine Vereinfachung war weiter deshalb möglich, weil sich zeigte, daß die Adsorptionskoeffizienten b_B , b_C und b_G mit guter Annäherung gleichgesetzt werden können, womit sich Gleichung (4) reduzierte zu:

$$\theta_G = \frac{b (p_G/p_{G_s})}{1 + b (p_B/p_{B_s} + p_C/p_{C_s} + p_G/p_{G_s})} \quad (5)$$

In Tabelle 2 sind für *n*-Hexan als desaktivierendes Sorptiv einige nach Gleichung (5) berechnete Oberflächenbedeckungsgrade für verschiedene relative Drucke und Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 2. Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur und vom relativen Druck

Hydrierkatalysator:	Typ A, engporig
Vergiftung:	mit <i>n</i> -Hexan
Adsorptionskoeffizient b :	70
Partialdruck des Benzols p_{B_0} :	40 Torr

Temperatur °C	Relativer Druck <i>n</i> -Hexan p_G/p_{G_s}	Oberflächen- bedeckung θ_G
100	0,0138	0,26
	0,0282	0,42
	0,0426	0,52
140	0,0057	0,19
	0,0114	0,32
	0,0173	0,42
180	0,0027	0,12
	0,0054	0,22
	0,0083	0,30

3.4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Aus praktischen Erwägungen war zur Untersuchung der Vergiftungskurven eine Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Interesse. Unter Annahme einer irreversiblen Reaktion war die Gültigkeit der Arrheniusschen Beziehung zu

erwarten. Die Meßresultate widersprachen diesen Erwartungen, indem gemäß Abb. 4 die Funktion $\ln k = f(1/T)$ keinen linearen Verlauf lieferte.

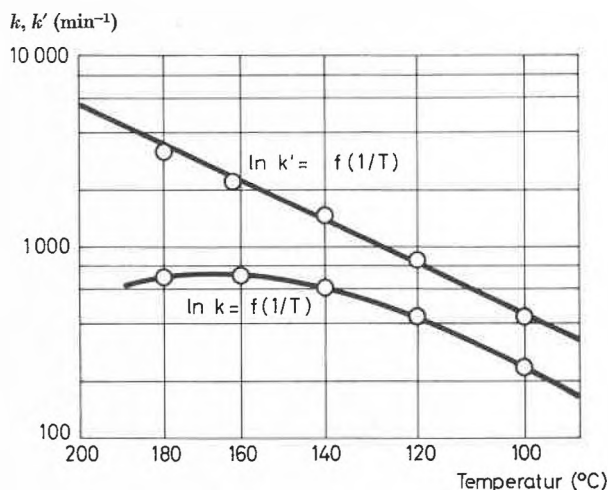


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (Katalysator A). $k' = k/\theta_{B_0}$ (k = ohne Berücksichtigung der Adsorption, k' = mit Berücksichtigung der Adsorption)

In der Folge wurde untersucht, inwieweit dieses abnormale Verhalten durch Adsorptionsvorgänge zwischen den Reaktionspartnern und dem Katalysator beeinflusst wird.

Nach der Langmuir-Hinshelwoodschen Beziehung ist für eine durch die Oberflächenbedeckung kontrollierte Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit r proportional der adsorbierten Menge Edukt bzw. dem Bedeckungsgrad θ_B , welcher entsprechend den Beziehungen (4) und (5) zu berechnen ist:

Es gilt:

$$r = k' \cdot \theta_B. \quad (6)$$

Gleichung (6) ist im vorliegenden Reaktionssystem nur dann mit dem praktischen Befund der Gültigkeit eines Zeitgesetzes erster Ordnung vereinbar, wenn zwischen dem Bedeckungsgrad θ_B und dem Benzolpartialdruck p_B Proportionalität besteht. Diese Forderung ist trotz der Gültigkeit der Langmuirschen Beziehung für die Adsorption von reinem Benzol erfüllt, indem die Mischadsorptionsgleichung nach MARKHAM-BENTON bei sehr ähnlichen Adsorptionskoeffizienten für Benzol und Cyclohexan tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen θ_B und p_B liefert.

Bei der Ermittlung von Reaktionsdaten mit Hilfe der Kreislaufapparatur ist der Bedeckungsgrad θ_B somit vom Umsatz abhängig. Bei einem Anfangspartialdruck p_{B_0} des Benzols kann der Bedeckungsgrad θ_B angenähert nach Gleichung (7) berechnet werden ($b_B \cong b_C$; $p_B + p_C = \text{const}$):

$$\theta_B = \frac{b_B \cdot p_{B_0} (1-x)}{1 + b_B \cdot p_{B_0}}. \quad (7)$$

$$\theta_B = \theta_{B_0} (1-x). \quad (8)$$

⁷ E. C. MARKHAM und A. F. BENTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 447.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich damit unter Berücksichtigung der Adsorption die Beziehung $r = k' \cdot \theta_{B_0} \cdot (1 - x)$, ohne Berücksichtigung der Adsorption die Beziehung $r = k \cdot (1 - x)$. Daraus folgt, daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' der durch den Bedeckungsgrad θ_{B_0} dividierten Konstante k sein muß:

$$k' = k / \theta_{B_0}. \quad (9)$$

Gemäß Abb. 4 zeigt sich, daß die Funktion $k' = f(1/T)$ tatsächlich dem erwarteten Verlauf der Arrheniusschen Beziehung folgte.

3.5. Katalysatorvergiftung

Aufgrund der Adsorptionscharakteristika sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war es in der Folge möglich, den Einfluß reaktionsfremder Stoffe auf die relative Katalysatoraktivität zu untersuchen. Entsprechend den in Abb. 5 dargestellten Kurven zeigte sich, daß sowohl ein anwachsender Giftpartialdruck wie auch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur die Katalysatordesaktivierung begünstigen. Bezüglich des Aktivitätsverlustes läßt sich damit ein der Adsorption gleichsinniges Verhalten feststellen.

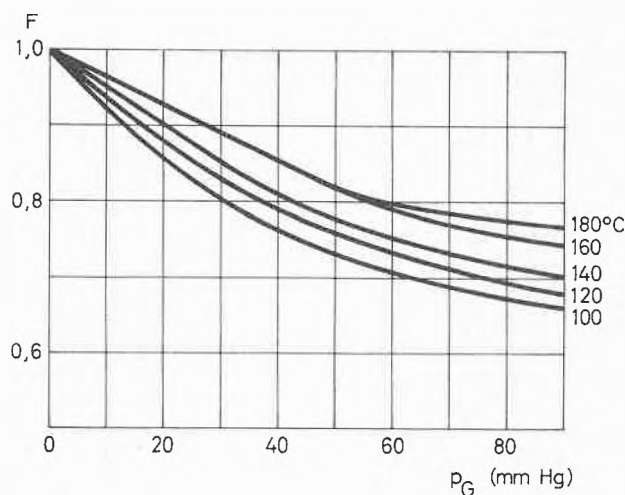
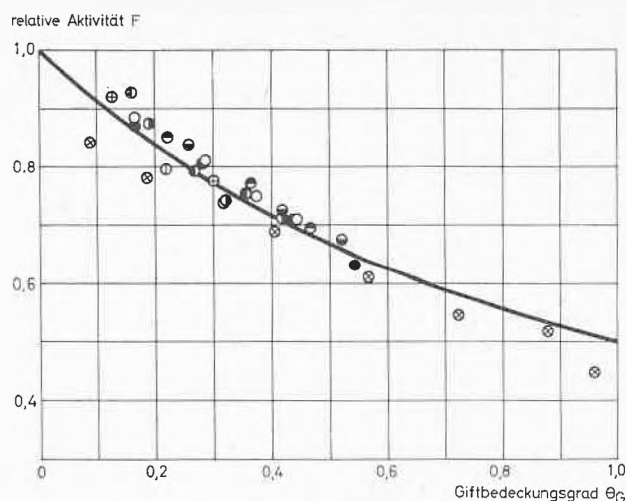


Abb. 5. Relative Aktivität F in Abhängigkeit vom Giftpartialdruck p_G (n -Hexan) für Katalysator A

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zwei physikalisch adsorbierte, chemisch ähnliche Stoffe bei gleichen relativen Drucken annähernd denselben Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche liefern, ist es sinnvoll, die Katalysatoraktivität F zum Bedeckungsgrad θ_G in Beziehung zu setzen.

Die in den Abbildungen 6 und 7 dargestellten Vergiftungskurven liefern den Beweis, daß die physikalische Adsorption eines Inertstoffes an einem Katalysator eine partielle Desaktivierung desselben zur Folge hat, wobei der Grad der Desaktivierung von der adsorbierten Menge Inertstoff bzw. von dem durch den Inertstoff bedeckten Oberflächenanteil abhängig ist. Der Verlauf der Ver-



- i -Octan 140°C
- Cyclohexan 140°C
- n -Hexan 100°C
- n -Hexan 120°C
- n -Hexan 140°C
- n -Hexan 160°C
- ⊕ n -Hexan 180°C
- ⊗ Dekalin 140°C (Strömungsapparat)
- berechnet

$$F = \frac{1}{1 + \theta_G}$$

Abb. 6. Relative Aktivität F als Funktion des Giftbedeckungsgrades θ_G für Katalysator A

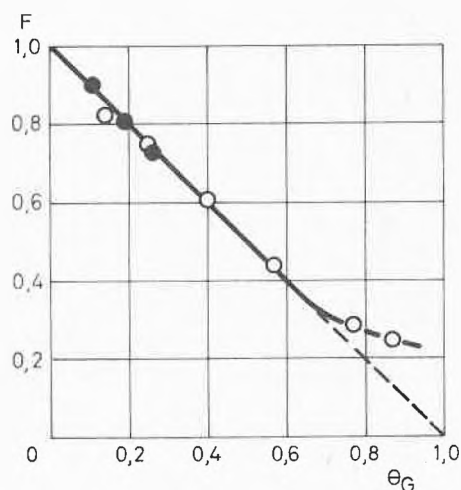


Abb. 7. Relative Aktivität F in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad θ_G für Katalysator B bei 140°C

- Vergiftung mit Dekalin in der Strömungsapparat
- Vergiftung mit n -Hexan in der Kreislaufapparat
- berechnet

$$F = 1 - \theta_G$$

giftung des Katalysators A folgt dabei einer Beziehung $F = 1/(1 + \theta_G)$, derjenige des Katalysators B einer Beziehung $F = 1 - \theta_G$.

In beiden Fällen konnte der Zusammenhang sowohl für die Kreislaufapparatur wie auch für die Strömungsapparatur nachgewiesen werden, und zwar unabhängig von der Reaktionstemperatur und der Art des physikalischen Giftes. Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich nebst der chemischen Zusammensetzung vor allem durch ihr Porengrößenspektrum, wobei Katalysator A vorwiegend Porendurchmesser kleiner als 1000 Å, Katalysator B vorwiegend solche größer als 5000 Å aufwies.

4. Diskussion

Am Beispiel der Gasphasenhydrierung von Benzol an Nickelkatalysatoren konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit inerte, am Reaktionsverlauf unbeteiligter Stoffe im Eduktgemisch eine partielle Desaktivierung des Katalysators zur Folge hat. Es wurde von der Annahme ausgegangen, daß der Desaktivierungsvorgang im wesentlichen darin besteht, daß durch Sorptionsvorgänge ein gewisser Anteil der wirksamen Katalysatoroberfläche der Reaktion entzogen wird, wie dies in Abb. 8 schematisch angedeutet ist:

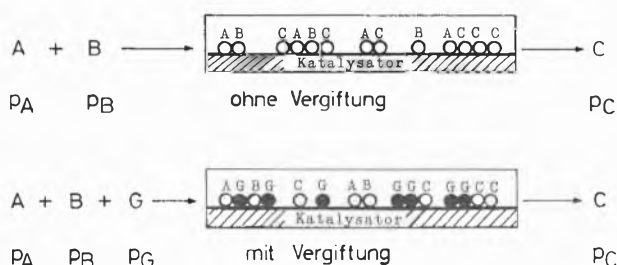
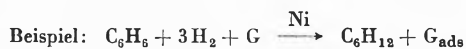


Abb. 8. Schematische Darstellung des Vergiftungsvorganges



G = n-Hexan, i-Octan, Dekalin, Cyclohexan, hochsiedende Produkte

Einer Reaktion vom Typ $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ steht vorerst die gesamte Katalysatoroberfläche zur Verfügung. Je nach Affinität der Edukte und Produkte zum Katalysator ist die Oberfläche entsprechend den Sorptionsgleichgewichten mit den Stoffen A, B und C bedeckt. Enthalten die Reaktionspartner einen an der Reaktion unbeteiligten Stoff G, das Gift, so wird dieser entsprechend seiner eigenen Affinität zum Katalysator einen gewissen Oberflächenanteil bedecken und diesen der katalytischen Umsetzung entziehen. Die Folge davon ist eine partielle Desaktivierung des Katalysators. Das durch physika-

lische Adsorption wirksame Gift kann logischerweise bei der Reaktion selbst entstehen.

Die experimentelle Untersuchung ergab tatsächlich, daß zwischen der relativen Aktivität eines Katalysators und dessen Oberflächenbedeckung mit Inertstoff ein enger Zusammenhang besteht. So konnte dieser Zusammenhang für den in die Untersuchungen einbezogenen engporigen Katalysator durch eine Funktion $F = 1/(1 + \theta_G)$, für den weitporigen Katalysator durch eine Funktion $F = 1 - \theta_G$ wiedergegeben werden. Diese beiden Beziehungen wurden schon für die chemische Katalysatorvergiftung von ANDERSON und WHITEHOUSE⁸ aufgrund theoretischer Überlegungen und praktischer Beobachtungen hergeleitet, wobei die erstere dem Fall einer bevorzugten Porenmundvergiftung, die letztere einer gleichmäßigen Oberflächenvergiftung zugeordnet wurde. Dies bedeutet, daß die physikalische und die chemische Vergiftung analogen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. Allerdings ist ein wichtiger Unterschied zu beachten. Eine chemische Vergiftung kann eine totale Desaktivierung eines Katalysators zur Folge haben, während bei der physikalischen Vergiftung als Folge der geringen Affinitätsunterschiede von Edukten, Produkten und Gift zum Katalysator die Desaktivierung stets nur eine partielle ist.

Im vorliegenden Fall wurden für die Desaktivierung der beiden Katalysatoren Extremwerte von 50 bzw. 80% gefunden. Nicht abgeklärt ist, ob diese Extremwerte durch die Flüssigphasendiffusion (bedingt durch adsorbierte Fremdstoffschichten) limitiert sind. Einer näheren Untersuchung bedarf auch noch der Zusammenhang zwischen dem Vergiftungsverlauf einerseits und der chemischen und strukturellen Katalysatorbeschaffenheit andererseits.

Die Gesetzmäßigkeiten des physikalischen Vergiftungsvorganges lassen einige generelle Folgerungen zu. So kann vorausgesagt werden, daß sie vor allem durch niedrige Reaktionstemperaturen oder das Auftreten hochsiedender Reaktionsprodukte begünstigt wird. Da Reaktionsprodukte eine «Selbstvergiftung» bewirken können, ist es für reaktionskinetische Studien von eminenter Wichtigkeit, daß Untersuchungen erst nach dem Erreichen stationärer Verhältnisse durchgeführt werden, was für Strömungsreaktoren u. U. Einfahrzeiten von mehreren Stunden bedingt.

Diese Studien wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung ausgeführt; wir möchten dem Forschungsrat unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

⁸ R. B. ANDERSON und A. M. WHITEHOUSE, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 1011.

Über die Kinetik der Chlorierung von Essigsäure*

Von W. RICHARZ und A. MATHÉY

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The influence of the reaction conditions on the kinetics of the chlorination of acetic acid with gaseous chlorine under atmospheric pressure and with liquid chlorine under high pressure have been studied. In the last case the usually undesired formation of dichloroacetic acid is accelerated by the increased chlorine concentration in the liquid phase.

The most probable reaction mechanisms are tabulated.

1. Einleitung

Wegen der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms sind die chlorierten Essigsäuren wichtige Zwischenprodukte geworden; vor allem Monochloressigsäure wird für Carboxymethylierungsreaktionen in großer Menge gebraucht. Die technische Herstellung von Monochloressigsäure erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen:

1. durch die Hydrolyse von Trichloräthylen oder
2. durch die Chlorierung von Essigsäure.

Obwohl wiederholt versucht worden ist, durch hohe Temperaturen¹ und hohen Druck² den beim zweiten Verfahren beobachteten langsamen Reaktionsablauf zu beschleunigen, werden diese Methoden bei der technischen Synthese unseres Wissens noch nicht verwendet. Aus Gründen der hohen Korrosivität des Reaktionsgemisches und der Forderung, die Chlorierung bei der Stufe der Monochloressigsäure rechtzeitig abubrechen, was bei extremen Bedingungen gewisse Schwierigkeiten bereitet, wird heute meist noch durch Einleiten von gasförmigem Chlor in flüssige Essigsäure chloriert.

Eine große Zahl von Patenten³ schlägt für die Beschleunigung der Reaktion und die Verbesserung der Selektivität, also die Unterdrückung der Dichlorierung, verschiedene Katalysatoren oder auch die Belichtung des Gemisches vor. Wegen der schwierigen Abtrennung der gebrauchten anorganischen Katalysatoren haben sich aber nur Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid als Zusätze bewährt. Vor allem Schwefel-, Phosphor- und Jodverbindungen können nur mit großem Aufwand ent-

fernt werden und geben zu Störungen bei der Synthese von pharmazeutischen Produkten Anlaß.

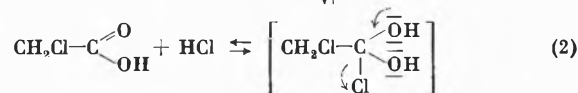
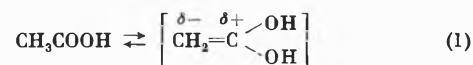
Für die Reinigung des Reaktionsproduktes von der Dichloressigsäure hat sich die fraktionierte Kristallisation der Monochloressigsäure durchgesetzt. Eine destillative Trennung ist wegen der geringen Siedepunktsdifferenz mit zu großem Aufwand verbunden.

Die beschleunigende Wirkung von Essigsäureanhydrid wurde schon früh festgestellt⁴. Durch Vergleiche mit der Bromierung von Essigsäure fand WATSON⁵, daß die Halogenierung über die Enolform verläuft und das gemischte Anhydrid der Essigsäure und der Chloressigsäure als Zwischenprodukt vorliegen muß. Diese Ansicht wurde später von BRÜCKNER⁶ bestätigt.

Die eigentliche Kinetik der Chlorierung wurde bei diesen Arbeiten, die sich vorwiegend mit dem Reaktionsmechanismus befaßten, aber nur am Rande behandelt.

2. Reaktionsmechanismus

Es bestehen Anzeichen dafür, daß bei der Substitutionschlorierung in α -Stellung zur Carboxylgruppe sowohl ein heterolytischer bimolekularer Mechanismus als auch eine homolytische Radikalreaktion möglich ist. Beim ersteren reagiert die Enolform mit einem polarisierten Chlormolekül:



In Abwesenheit eines Katalysators verläuft die Tautomerisierung aber sehr langsam, was die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung reiner Essigsäure erklärt.

* 1. Mitteilung, eingegangen am 24. Juni 1967.

¹ U.S. Pat. 2379759, 2833822.

² DR Pat. 638117; BRD Pat. 824342; U.S. Pat. 2595899; U.K. Pat. 928178.

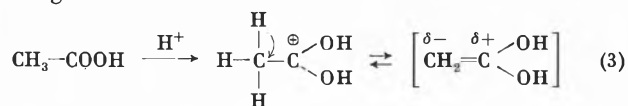
³ U.S. Pat. 2539238, 2595899, 2503334, 2688634, 2809993, 2826610, 2917542; Holl. Pat. 66813; BRD Pat. 824342, 865739, 1014092; Schwed. Pat. 138864; Belg. Pat. 525032; Jap. Pat. 9065 (1955), 518 (1959); U.K. Pat. 795903, 928178.

⁴ W. HENTSCHEL, *Chem. Ber.* 17 (1884) 1286.

⁵ K. J. P. ORTON, H. B. WATSON und J. E. BAYLISS, *J. Chem. Soc.* 1923, 3081. K. J. P. ORTON, H. B. WATSON und H. J. HUGHES, *J. Chem. Soc.* 1927, 2548. H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1927, 3065. H. B. WATSON und E. H. ROBERTS, *J. Chem. Soc.* 1928, 2779. H. B. WATSON und C. E. GREGORY, *J. Chem. Soc.* 1929, 1373. H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1925, 2067, 1928, 1137. E. D. HUGHES und H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1929, 1945, 1930, 1733.

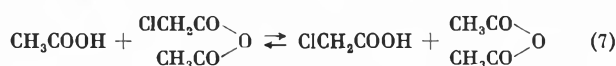
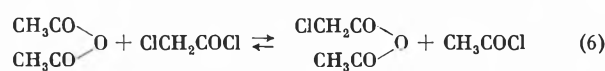
⁶ H. BRÜCKNER, *Angew. Chem.* 40 (1927) 973, 41 (1928) 226.

Sobald sich durch die Reaktion Chlorwasserstoff gebildet hat, wirkt dieser beschleunigend auf den Enolisierungsschritt.

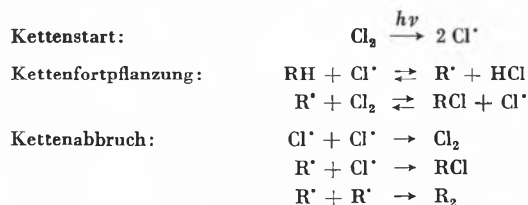


Dieser autokatalytische Effekt läßt sich im Experiment sehr gut verfolgen.

WATSON⁵ postuliert für die beschleunigende Wirkung des Chlorwasserstoffs das untenstehende Reaktionsschema, wonach aus dem Anhydrid das viel leichter enolisierende Acetylchlorid gebildet wird:



Die homolytische Radikalreaktion wird durch Licht beschleunigt, da die Lichtquanten die Aufspaltung des Chlormoleküls ermöglichen⁷:



Wegen der störenden Wirkung der Carboxylgruppe ist allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit nach diesem Mechanismus geringer als bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen und auch die Quantenausbeute kleiner (2 bis 20 anstatt bis 10⁵)⁸.

Verschiedene Autoren⁹ glauben eine Beschleunigung der Chlorierung von Essigsäure bei der Belichtung festgestellt zu haben, während JUNGERS¹⁰ gezeigt hat, daß Essigsäure an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel die Photochlorierung gesättigter Kohlenwasserstoffe hemmt. Andere Autoren unterstützen seine These. Es scheint, als ob je nach den Versuchsbedingungen der eine oder andere Mechanismus überwiegt. Das führt für reaktionstechnische Berechnungen zu gewissen Schwierigkeiten, weil das mikrokinetische Modell dadurch sehr komplex wird und der Stoffaustausch je nach

Versuchsbedingungen maßgeblich die Makrokinetik der Chlorierungsreaktion beeinflusst. Es sollte deshalb der Einfluß von Licht und Acetylchlorid als Katalysator auf die Kinetik und den Reaktionsmechanismus bei Normaldruck und erhöhtem Druck näher untersucht werden.

3. Analytik

Die Analyse der Abgase aus dem Reaktionsgefäß, welche aus Chlor, Salzsäure und Spuren von Acetylchlorid bestanden, erfolgte mit einem kontinuierlichen Siegrist-Photometer, das mit der 366-nm-Linie einer Quecksilberdampf Lampe arbeitete.

In einer ersten Probe des Reaktionsgemisches wurden zuerst die Säurechloride und Anhydride mit Methanol verestert. Dadurch konnte die Bildung von Diazoketonen bei der anschließenden Veresterung der Säuren mit Diazomethan vermieden werden. Das Gemisch der Ester wurde im Gaschromatographen bei 130° bis 140° mit einer Polypropylen glykolsäule von 3 mm Innendurchmesser und 2 m Länge aufgetrennt. Da die Ausschlagsfläche des Methylacetats (von der nicht umgesetzten Essigsäure herrührend) als Referenz für die Umsatzmessung nicht genügend genau bestimmt werden konnte, wurde zu jedem Analysenmuster eine bestimmte Menge Dioxan als Referenzsubstanz zugegeben.

In einer zweiten Probe des Reaktionsgemisches ließ sich nach der Hydrolyse durch Wasserzusatz die Gesamtacidität und das ionische Chlor titrieren. Das argentometrisch titrierbare Chlor entspricht der Summe der Säurechloride und des gelösten Chlorwasserstoffs. Zieht man diese Summe von der Gesamtacidität ab, so erhält man die Anzahl Mole Acetylgruppen pro Masseneinheit.

Nach dieser Methode läßt sich der Chlorierungsgrad des Gemisches und die Verteilung des Chlors in den chlorierten Produkten angeben. Über die Menge und Verteilung der hydrolierbaren Verbindungen im Gemisch (Anhydride, gemischte Anhydride und Chloride) läßt sie keine Aussage zu.

4. Chlorierung bei Normaldruck

4.1. Wirkungsweise von Säurechloriden als Katalysator

Durch die Analyse der Abgaszusammensetzung und des Reaktionsgemisches gelingt es, den Verlauf der halbkontinuierlichen Chlorierung zu verfolgen und die Wirkungsweise von Acetanhydrid oder von Säurechloriden als Katalysatoren zu erklären¹¹.

Wird Essigsäure und Anhydrid vorgelegt und Chlor im Überschuß durchgeleitet, so ergibt sich der in den Abbildungen 1 und 2 schematisch dargestellte Reaktionsverlauf: Nach einer Anlaufperiode setzt die Reaktion plötzlich ein, und ein großer Teil des Chlors wird mit nahezu konstanter Geschwindigkeit verbraucht. Diese vermutlich diffusionsbedingte Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Essigsäure hält an, bis die Mehrheit der Acetylgruppen chloriert ist, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Anhydridgehaltes.

Bei der Verwendung von Acetylchlorid als Katalysator kann keine Anlaufperiode festgestellt werden. Es muß somit angenommen werden, daß Acetylchlorid den eigentlichen Katalysator darstellt und dieser bei der Zugabe von Anhydrid zum Edukt während der Anlaufpe-

⁷ G. CHILTZ, A. M. MAHIEU und G. MARTENS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 67 (1958) 33.

⁸ F. DE PAUW und J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 60 (1951) 385. A. BRUYLANTS, M. TITS und R. DAUBY, *Bull. Soc. Chim. Belges* 58 (1949) 310. A. COEHN und H. CORDES, *Z. physik. Chem. B9* (1930) 1.

⁹ Franz. Pat. 1156426; U.S. Pat. 2674620; U.K. Pat. 759450; Belg. Pat. 525032.

¹⁰ J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 60 (1951) 357, 385.

¹¹ Diss. A. MATHÉY, ETH (1966).

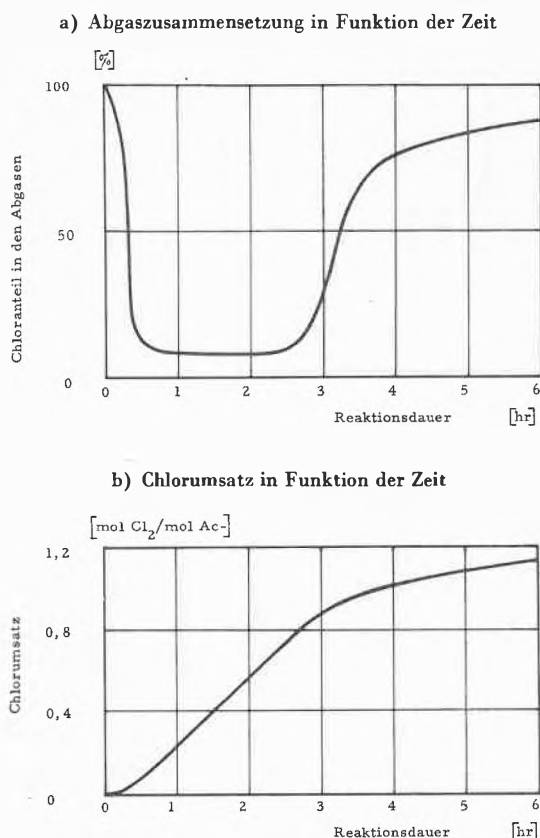


Abb. 1. Der allgemeine Verlauf der mit Ac_2O katalysierten Chlorierung von AcOH

riode durch frei werdenden Chlorwasserstoff zuerst gebildet werden muß, wie dies WATSON⁵ postuliert.

Das Anhydrid stellt somit eine Vorstufe des Katalysators dar, und durch vorgängiges Sättigen des Anhydrid-Säure-Gemisches mit Chlorwasserstoff kann die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn erhöht werden.

Wird Chloracetylchlorid der Essigsäure zugesetzt, so fehlt dieses autokatalytische Merkmal der Anlaufperiode ebenfalls. Das heißt aber nicht, daß Chloracetylchlorid genauso leicht chlorierbar ist wie Acetylchlorid, da dann das Produkt hauptsächlich Dichloracetylchlorid wäre.

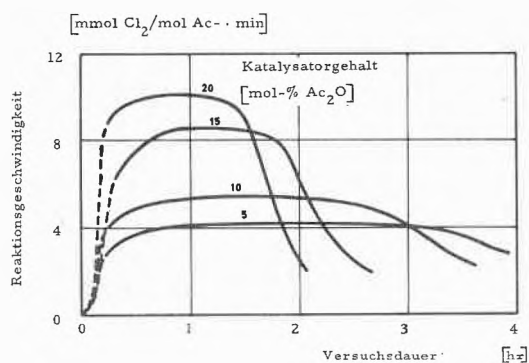
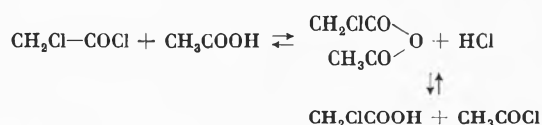


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit

Die Analyse ergibt aber in beiden Fällen bei einem 90 prozentigen Essigsäureumsatz den gleichen Dichloressigsäuregehalt. Chloracetylchlorid nimmt hingegen an einer Umsetzung teil, die wiederum Acetylchlorid bildet:



4.2. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der heterogenen Reaktion eines Gases mit einer Flüssigkeit ist immer der Ablauf der chemischen Umsetzung mit einem Stoffaustauschvorgang gekoppelt. Von den beiden in Serie geschalteten Vorgängen wird in extremen Fällen der langsamere zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor für den Globalvorgang. Für einfache kinetische Modelle sind die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt, und Lösungen für verschiedene Randbedingungen sind bekannt.

Im Falle der Chlorierung von Essigsäure sind die Verhältnisse insofern schwer zu analysieren, als es sich um einen sehr komplexen chemischen Reaktionsablauf handelt. Der vorgängige Stoffaustausch, nämlich die Absorption von Chlor, wird zudem immer durch die Desorption des Reaktionsproduktes Chlorwasserstoff in die Gasphase beeinflusst.

Es lassen sich somit nur sehr bedingt die beiden Grenzfälle, daß einerseits der Stoffaustausch oder andererseits die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sind, experimentell eindeutig festlegen.

Zur Abklärung der Verhältnisse wurde die Wirkung verschiedener Versuchsbedingungen auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

Aus dem Temperatureinfluß (Abb. 3) auf die Reaktionsgeschwindigkeit beim Überleiten von Chlor im Überschuß über die Oberfläche der intensiv gerührten flüssigen Essigsäure kann eine Aktivierungsenergie von

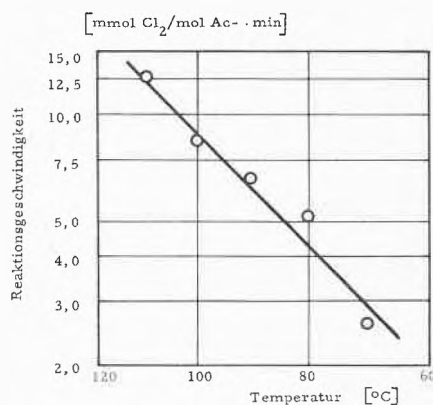


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur bei Chloreinleitung im Gasraum. Aus der Neigung folgt:
 $E_a = 9,3 \text{ kcal/mol}$

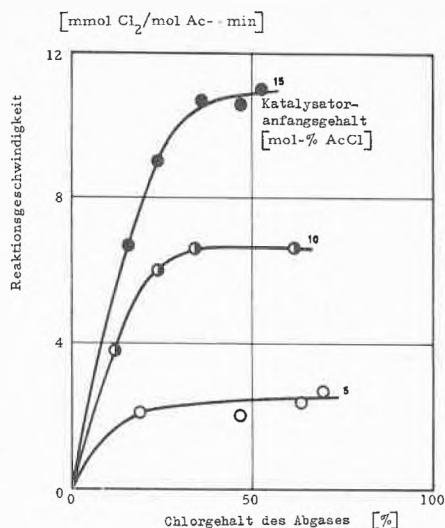


Abb. 4. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Chlorüberschusses. $T = 100^\circ\text{C}$. Rührerdrehzahl = 860 U/min

rund 9,3 kcal/mol gemessen werden. Die Größenordnung dieses Wertes zeigt, daß es sich um einen diffusionsbeeinflussten Vorgang handeln muß.

Da die Reaktion bezüglich der Essigsäure als von nahezu nullter Ordnung gefunden wurde, ist direkt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen worden.

Durch Erhöhen des Chlorüberschusses in der Gasphase kann die Globalgeschwindigkeit des Vorganges bis zu einem Grenzwert erhöht werden (Abb. 4). Der effektive Chlorpartialdruck über der Flüssigkeit wird aber durch den Dampfdruck des Acetylchlorids und der gebildeten Salzsäure beträchtlich herabgesetzt, da beide aus der flüssigen Phase desorbieren. Acetylchlorid wird vor der Chloranalyse aus dem Abgas auskondensiert und dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt.

Die Wechselwirkungen zwischen Chlorpartialdruck und Katalysatorgehalt zeigen, daß es sehr schwierig ist, den Diffusionseinfluß auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit auszuschalten.

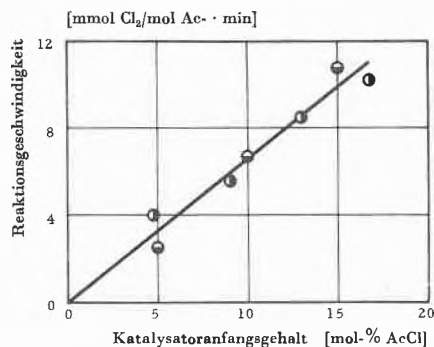


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeit der Monochlorierung als Funktion des Katalysatorgehaltes. $T = 100^\circ\text{C}$

- Chloreinleitung in die Flüssigkeit
- Chloreinleitung über der Flüssigkeit

Bei konstantem Chlorpartialdruck ist, wie aus Abb. 5 hervorgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit linear vom Acetylchloridanfangsgehalt und damit von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Der Anfangsgehalt des Katalysators wurde deshalb als unabhängige Variable gewählt, weil wegen des Gleichgewichts zwischen Anhydrid und Chlorid der effektiv katalytisch wirkende Gehalt an Acetylchlorid in der Lösung nicht bestimmt werden konnte.

Welcher Teilschritt im Ablauf der chemischen Umsetzung nun wirklich geschwindigkeitsbestimmend ist, die Enolisierung des Acetylchlorids oder die Chlorierung der Enolform, kann auf Grund dieser Tatsache nicht entschieden werden. Im Falle der Bromierung von Aceton wurde gefunden¹², daß die Enolisierung geschwindigkeitskontrollierend wirkt.

4.3. Die Dichlorierung als Nebenreaktion

Bei allen Versuchen wurde jeweils auch der Anteil an gebildeter Dichloressigsäure bestimmt, da diese nur schwer abzutrennen ist und deshalb kostspielige Reinigungsoperationen notwendig macht.

Durch Aufkonzentrieren der ätherischen Lösungen der Ester der Chloressigsäuren vor der Gaschromatographie konnte die Selektivität auch bei kleinen Chlorumsätzen schon bestimmt werden.

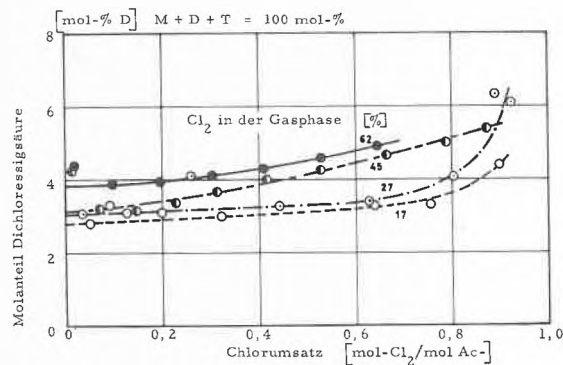


Abb. 6. Ausbeute der Dichloressigsäure als Funktion des Chlorumsatzes für verschiedene Chlorkonzentrationen in der Gasphase

Aus Abb. 6 geht hervor, daß der Chlorpartialdruck nur eine geringe Wirkung auf die Dichloressigsäurebildung ausübt. Der Katalysatorgehalt und die Temperatur haben ebenfalls nur einen kleinen Einfluß. Hingegen wird durch Belichtung des Reaktionsgemisches mit UV-Licht bei tieferen Temperaturen die homolytische Reaktion begünstigt und dadurch die Selektivität stark verschlechtert (Abb. 7).

Bei höherer Temperatur wird dieser Effekt dadurch verringert, daß die Löslichkeit des Chlors kleiner ist und dieses von der heterolytischen Reaktion verbraucht wird, bevor es genügend Lichtquanten absorbiert hat.

¹² E. D. HUGHES, H. B. WATSON und E. D. YATES, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3318.

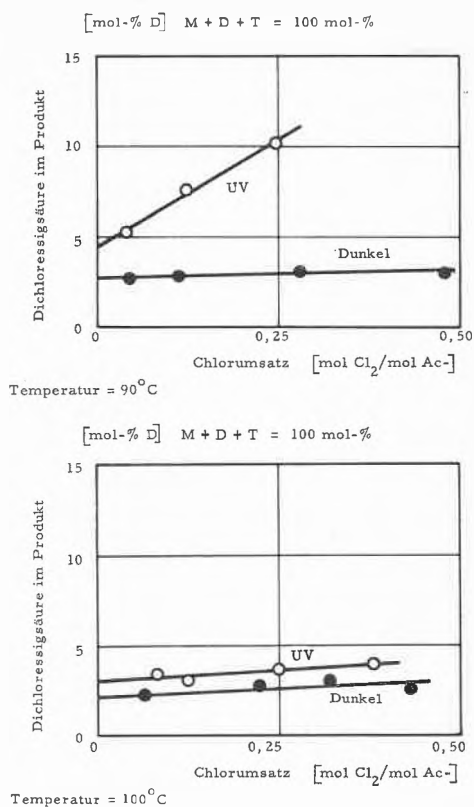


Abb. 7. Einfluß der Belichtung des Reaktionsgemisches auf die Ausbeute (Katalysatoranfangsgehalt 15 Mol-% Acetylchlorid)

Die Tatsache, daß die auf den Reaktionsbeginn extrapolierten Dichloressigsäureausbeuten nicht auf den Wert Null zurückgehen, zeigt, daß es sich bei der Umsetzung zu Dichloressigsäure nicht nur um eine Folgereaktion, d. h. eine Weiterchlorierung der gebildeten Monochloressigsäure, handeln kann. Das dichlorierte Produkt muß auch parallel zum monochlorierten entstehen. Da beide Reaktionen durch die Erhöhung der Katalysatormenge und Temperatur ähnlich beschleunigt werden und sich die Selektivität somit nicht ändert, muß angenommen werden, daß die Dichlorierung durch eine Additionsreaktion an die Enolform erfolgte. Die beiden C-Atome und die vier Substituenten des C=C-Gerüsts des Enols der Essigsäure befinden sich in einer Ebene. Durch die beiden freien p -Elektronen, deren Orbitalachsen senkrecht auf der Ebene des Enolgerüsts stehen und sich überlappen, werden zwei π -Bindungen geschaffen, die theoretisch gleichzeitig an beiden Enden durch Chlormoleküle angegriffen werden können und somit parallel zur Bildung von Mono- und Dichloressigsäure führen.

5. Chlorierung mit flüssigem Chlor unter Druck

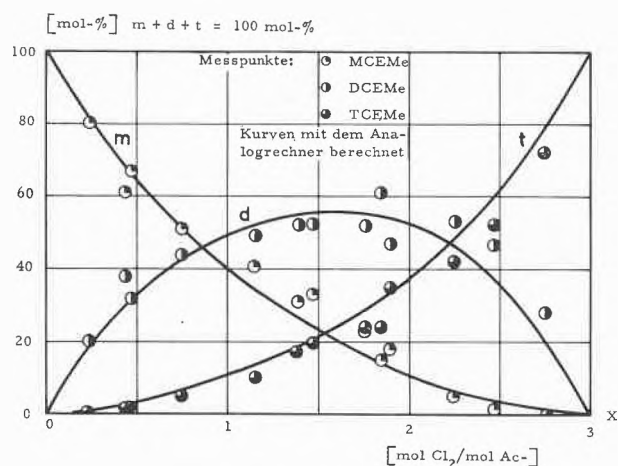
Aus den bei Normaldruck durchgeführten Versuchen geht hervor, daß ein komplizierter Diffusionsmechanismus die globale Reaktionsgeschwindigkeit immer mit-

beeinflusst. Es war naheliegend, durch Mischen von flüssigem Chlor und Essigsäure unter Verwendung von Druck den heterogenen Mechanismus in einen homogenen überzuführen, bei welchem die Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die eigentliche chemische Umsetzung besser studiert werden können.

Die Druckchlorierung sollte bis zu Temperaturen von 150°C untersucht werden, und aus Korrosionsgründen kam dabei nur Glas für die Reaktionsgefäße in Frage. Der zu erwartende Druck beträgt bei 150°C für Chlor allein etwa 100 at (kritische Daten für Chlor: 76 at, 144°C), in Gegenwart von flüssiger Essigsäure entsprechend der Löslichkeit aber weniger.

Berechnungen ergaben, daß kleine «Autoklaven» aus Pyrexglas mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm diesen Druck aushalten können. Die Glasröhrchen werden mit 0,5 ml Flüssigkeit

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

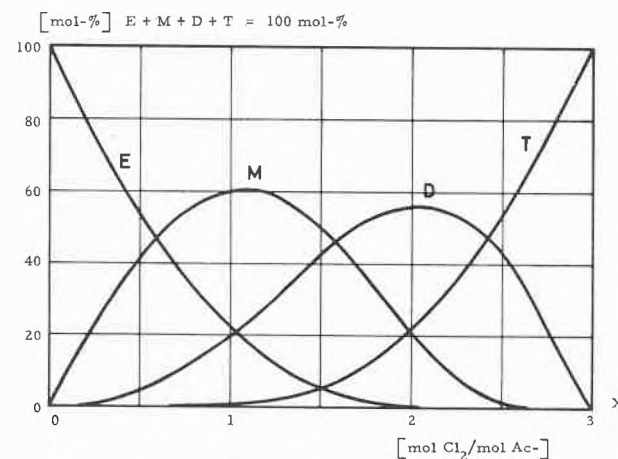
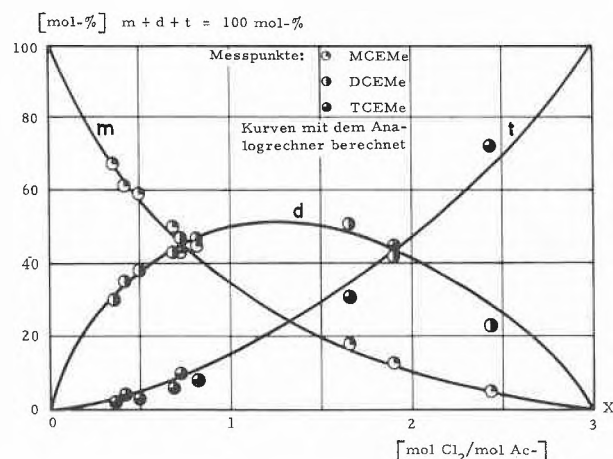


Abb. 8. Druckchlorierung von Essigsäure. $T = 80^\circ\text{C}$

gefüllt, was einem Füllungsgrad von etwa 60% entspricht, und dann zugeschmolzen.

Die Proben wurden anschließend in einem Ölbad erwärmt, nach einer bestimmten Versuchsdauer abgekühlt und geöffnet. Der Inhalt wurde zur Analyse entweder verestert und gaschromatographiert oder mit Kaliumjodid zur Bestimmung des nicht umgesetzten Chlors versetzt.

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

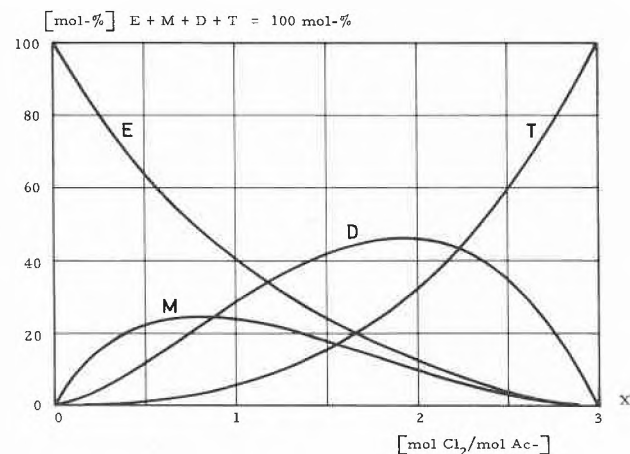


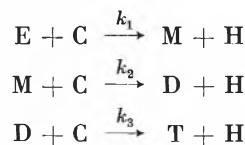
Abb.9. Druckchlorierung von Essigsäure. $T = 150^\circ\text{C}$

In einer ersten Versuchsserie wurde reine Essigsäure ohne Katalysator mit einer bestimmten Menge Chlor in die Glasautoklaven abgefüllt und das Produkt nach dem völligen Verbrauch des Chlors analysiert. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden die Proben belichtet. In unbelichteten Vergleichsproben hatte das Chlor nach drei Wochen bei 100°C noch nicht wesentlich reagiert, so daß daraus der Schluß gezogen werden muß, daß ohne Kata-

lysatorzusatz unter Druck, zumindest anfänglich, eine reine Photochlorierung stattfand.

In den Abbildungen 8 und 9 sind die Resultate für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt.

Aus dem Kurvenverlauf wurde auf einen Mechanismus einer Folgereaktion zweiter Ordnung geschlossen. Das entsprechende mikrokinetische Modell für das Reaktionsschema:



wobei

E = Essigsäure
M = Monochloressigsäure
D = Dichloressigsäure
T = Trichloressigsäure
C = Chlor
H = Chlorwasserstoff

lautet:

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = -k_1[\text{E}][\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{C}] - k_2[\text{M}][\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = k_2[\text{M}][\text{C}] - k_3[\text{D}][\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{T}]}{dt} = k_3[\text{D}][\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = -k_1[\text{E}][\text{C}] - k_2[\text{M}][\text{C}] - k_3[\text{D}][\text{C}]$$

wobei die eckigen Klammerausdrücke die Konzentrationen der entsprechenden Stoffe symbolisieren. Aufgrund der Maxima für die Mono- und Dichloressigsäure wurden in üblicher Weise die approximativen Werte für die Verhältnisse k_1/k_2 und k_2/k_3 bestimmt.

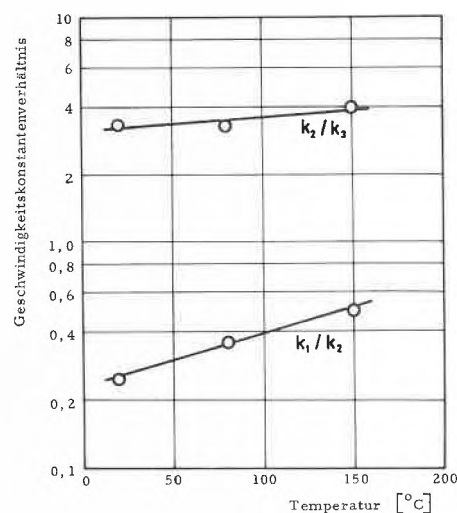
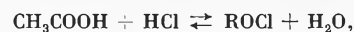


Abb.10. Abhängigkeit der Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur bei der Photochlorierung von reiner Essigsäure unter Druck

Mittels eines Analogrechners konnte dann das Gleichungssystem gelöst und diejenigen k_1/k_2 - und k_2/k_3 -Werte gefunden werden, welche die Meßpunkte am besten deckten. Die Temperaturabhängigkeit dieser Verhältniszahlen ist in Abb. 10 enthalten. Daraus geht hervor, daß eine Temperaturerhöhung die Monochlorierung stärker beschleunigt als die Dichlorierung, daß aber die absolute Geschwindigkeit der Dichlorierung um den Faktor 2 bis 3 größer ist. Dies bedeutet, daß die durch die Lichteinwirkung erzeugten Chlorradikale mit Monochloressigsäure leichter reagieren als mit Essigsäure.

Der Temperatureinfluß auf die Monochlorierung kann durch die Annahme einer parallel zur Photochlorierung verlaufenden heterolytischen Reaktion erklärt werden. Wenn sich nach dem Anlaufen der Reaktion Chlorwasserstoff gebildet hat und dieser aus dem Druckgefäß nicht entweichen kann, so wird mit steigender Konzentration das Gleichgewicht



das ursprünglich ganz auf Seite der Säure lag, etwas in Richtung von Acetylchlorid verschoben und damit auch die stark temperaturabhängige heterolytische Reaktion katalysiert.

Da es sich bei der drucklosen Chlorierung gezeigt hatte, daß Acetylchlorid als Katalysator die Monochlorierung begünstigt, wurde auch die Chlorierung von reinem Acetylchlorid untersucht. Die Reaktionsbedingungen waren dieselben wie bei der Druckchlorierung von Essigsäure. In Abb. 11 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse wiedergegeben. Für die mit dem Analogrechner ermittelten Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden folgende Werte gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Temperatur } 100^\circ\text{C} \quad k_1/k_2 &= 3,4 \\ k_2/k_3 &= 2,8 \end{aligned}$$

Ein Vergleich mit den Werten der Abb. 10 für die Photochlorierung der reinen Essigsäure zeigt, daß die Geschwindigkeit der Monochlorierung stark zugenommen hat, während das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Di- und Trichlorierung praktisch gleich blieb. Acetylchlorid beschleunigt also die Bildung von Di- bzw. Trichloressigsäure nicht, was darauf hinweist, daß die Weiterchlorierung nicht über die Enolform stattfindet.

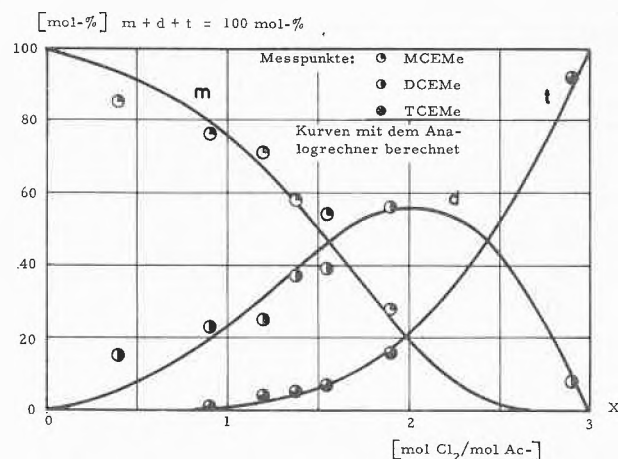
6. Folgerungen über den Reaktionsmechanismus

Essigsäure und Chlor reagieren, auch unter Druck, in Abwesenheit von Licht und Katalysatoren nur sehr langsam. In Anwesenheit von Licht allein erfolgt die Chlorierung anfänglich nach einem Radikalmechanismus, bei dem das in der Essigsäure gelöste Chlor vom Licht aktiviert wird. Die freien Chlorradikale chlorieren dann sowohl die Essigsäure wie auch die entstehende Mono- und Dichloressigsäure. Später wird die Enolisierung der Säure durch den gebildeten Chlorwasserstoff katalysiert, und parallel zum Radikalmechanismus verläuft eine heterolytische Reaktion.

In Anwesenheit von Acetylchlorid oder solchen Verbindungen, die durch die Reaktion mit der Essigsäure oder mit Chlorwasserstoff Acetylchlorid bilden, erfolgt die Chlorierung vollständig nach dem heterolytischen Mechanismus. Chlormoleküle werden dabei an die Enolform des Acetylchlorids angelagert. Bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid als Katalysator tritt die katalytische Wirkung erst nach einer Induktionsperiode ein, wenn der langsam gebildete Chlorwasserstoff das Anhydrid in Acetylchlorid übergeführt hat (Abb. 12).

Gewisse Schritte, wie die Dichlorierung über die Enolform des Chloracetylchlorids, sind noch nicht eindeutig abgeklärt und werden momentan noch weiter untersucht¹³.

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

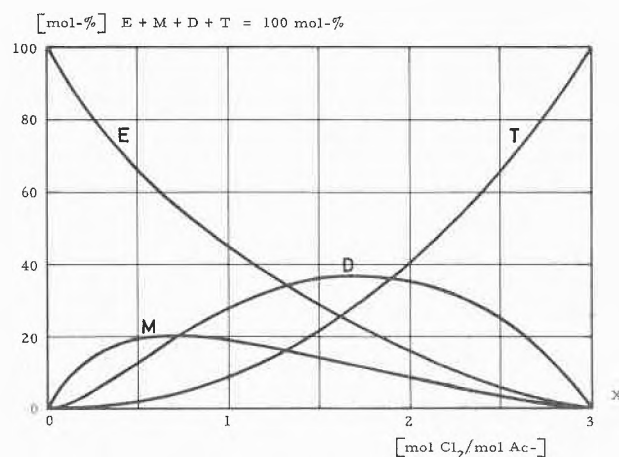


Abb. 11. Druckchlorierungen von Acetylchlorid. $T = 100^\circ\text{C}$

¹³ Diss. J. HEROLD, ETH (im Druck).

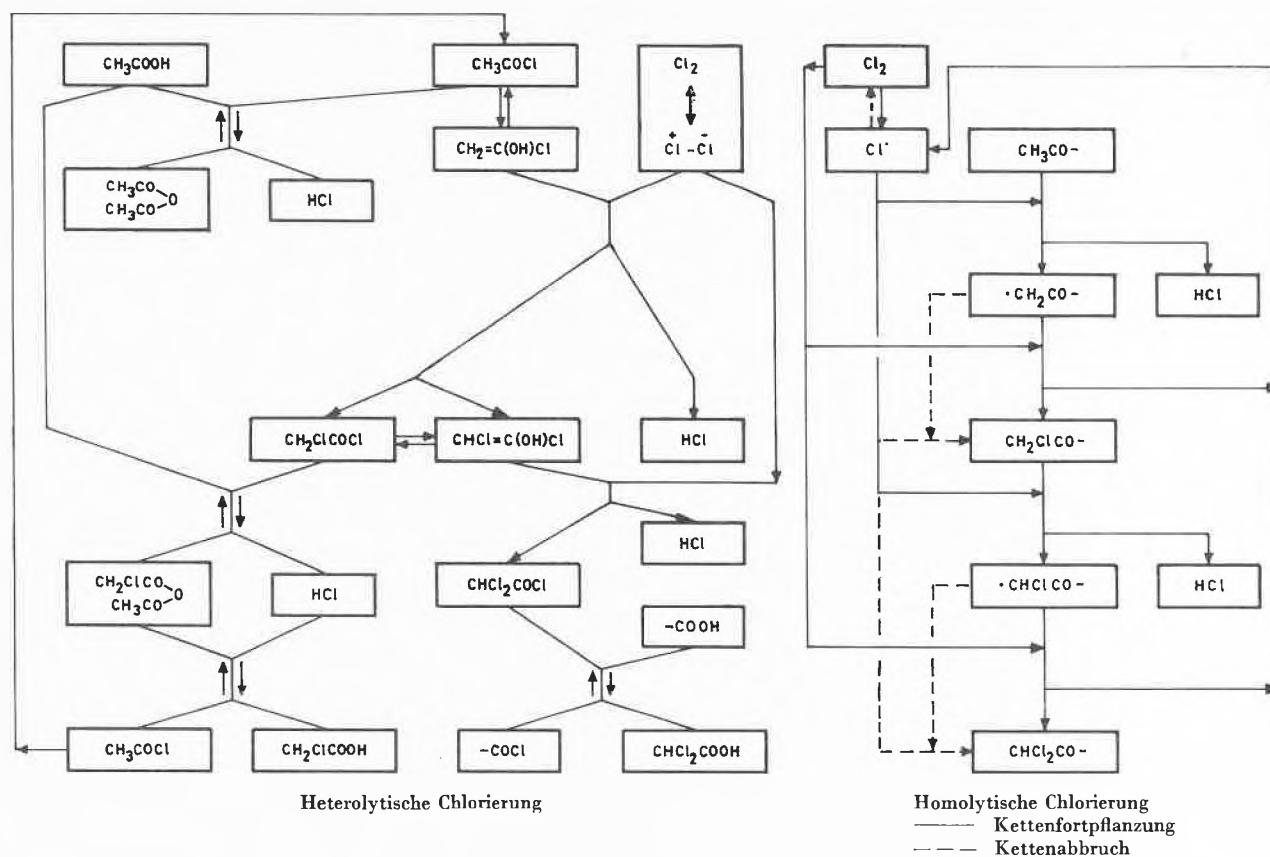


Abb. 12. Schematische Darstellung der bei der Chlorierung von Essigsäure stattfindenden Reaktionen

Evaluation of the Concentration Changes near the Electrodes in Electrolysis with Natural Convection*

By N. IBL and U. BRAUN

Institute of Industrial and Engineering Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich

Dedicated to Professor August Guyer

Summary

In electrolytic processes the composition of the solution is not the same in the bulk of the cell and at the electrode-electrolyte interface. The concentration changes near the electrodes are of importance in many applications of electrochemistry. The mass transport to or from the electrode determines the concentration differences which build up at a given current density. The methods for the evaluation of interfacial concentrations are discussed for solutions containing one or several electrolytes. The case of steady state natural convection at plane vertical electrodes is considered in detail. The problem is treated for the boundary condition of a uniform current density distribution over the electrode surface. VON KÁRMÁN's approxima-

tion is used to calculate the interfacial concentrations of H^+ -ions and Cu^{2+} -ions in the electrolysis of a solution of $CuSO_4 + H_2SO_4$. The results of the computation are in good agreement with experimental data taken from the literature.

For the case of a great excess of indifferent electrolyte the results of the theoretical derivation are presented in generalized form.

1. General Aspects of the Problem

In heterogeneous processes there is, in general, close to the phase boundary, a zone with changed concentration, called the diffusion layer. At the interface, the composition of a mixture is different from its value in the bulk of the phase. This applies also to electrolysis, which is the case considered in this paper.

* Paper presented in abridged form at the 18th IUPAC-Congress, Montreal (Canada), August 1961; received June 24, 1967.

The existence of the diffusion layer is closely linked with the mass transport to or from the interface which, in electrolysis, takes place in general by diffusion, convection and electric migration. The concentration changes near the electrodes and the mass transport phenomena play an important role in electrochemistry. They can, for instance, strongly affect the structure of an electrodeposited metal.*

This paper deals with the evaluation of the concentration differences which are built up between bulk and interface at a given current density. Attention will be focussed on the electrolysis of solutions containing two electrolytes. In the case of a mixture of electrolytes there are, in principle, as many diffusion layers as there are ionic species in the solution (with the restriction, however, that the various diffusion layers are not entirely independent of each other since the electroneutrality condition must be fulfilled). We will consider the system $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, which is widely used in industrial electrolysis (copper refining, electroplating). Usually, the cathode potential is such that copper is deposited virtually without concomitant hydrogen evolution. The cathodic diffusion layer obtained in this case is shown schematically in Fig. 1. There is electric migration of the

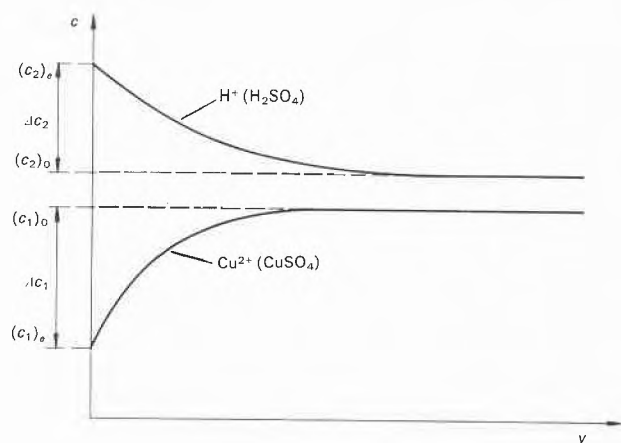


Fig. 1. Diffusion layers in copper deposition from $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ without hydrogen evolution; plot of concentration vs. electrode distance (schematic)

Cu^{2+} -ions toward the cathode, but the number of moles of cations thus transported toward the interface per unit time is smaller than that of the cations which are discharged. Close to the electrode, where convection vanishes because of the friction forces at the solid interface, the transport by electric migration must therefore be complemented by transport through diffusion, i.e. a concentration gradient toward the cathode is set up. The result is that the concentration of Cu^{2+} -ions is smaller in the diffusion layer than in the bulk. On the other hand, the H^+ -ions too migrate toward the cathode under the influence of the electric field, but they are not discharged

there; therefore, they accumulate at the interface until a steady state is reached in which the concentration gradient of the H^+ -ions is such that the electric force pulling the H^+ -ions toward the cathode is compensated by the "diffusion" (or "osmotic") force acting in the opposite direction. The diffusion layer is thus enriched with respect to H^+ -ions. The pH is different from its value in the bulk. This can substantially change the properties and the structure of an electrodeposited metal.^{1,2}

The calculation of electrolytic mass transport has received much attention in recent years.* Usually, the simplification has been made that either there is only one electrolyte or at least that only one ionic species reacts at the electrode and that this species is a minor constituent, i.e. is present in a small amount as compared to the other ionic species of the solution (great excess of an indifferent electrolyte). Under these conditions the electric migration of the reacting species can be taken care of in a very simple manner, or entirely neglected. The problem can then be treated in the same way as non-electrolytic mass transport and one can also make full use of the analogy between mass and heat transfer. However, this does not apply to calculations such as that of the interfacial concentration of H^+ -ions in our example of the electrolysis of a mixture of CuSO_4 and H_2SO_4 . In this case, the electric migration is the cause of the concentration differences in the diffusion layer and its influence is essential. A complete integration of the fundamental differential equations of convective mass transport is then extremely difficult and has not been achieved so far.** In this paper approximate procedures will be used which yield the quantities of practical interest in a relatively simple manner.

As a concrete example we will consider steady state natural convection at a plane, vertical cathode. Even in a solution which is not artificially stirred there is, along a vertical cathode, an ascending flow of liquid due to the buoyancy force resulting from the density differences between bulk solution and diffusion layer. It is called natural or free convection. This type of hydrodynamic flow is of considerable technical interest. In copper refining, for instance, the stirring is essentially ensured by natural convection.

2. The Boundary Condition at the Interface

The integration of the fundamental differential equations depends on the boundary conditions of the problem. The boundary condition most commonly considered in the theory of electrolytic mass transport is that of a constant interfacial concentration c_e along the whole electrode surface. This situation is realized (at least for the

* For a review of the subject see ^{3,4,5}.

** Since the presentation of this paper at the IUPAC-Congress NEWMAN and TOBIAS have quite recently given a rigorous treatment of the contribution of migration in a mixture for the case of the limiting current.^{31,32}

* For a recent review see ref. ^{1,2}.

reacting species) at the limiting current ($c_e = 0$). In electrochemical engineering the case of the limiting current is of importance, among others, in connection with optimization.⁶ In general, however, electrolysis is carried out at current densities below the limiting value, i.e. the interfacial concentration of the reacting species is different from zero. Obviously the interfacial concentration of the H^+ -ions in cases such as that of Fig. 1 is always different from zero. The problem of practical interest is then the computation of the interfacial composition of the solution which establishes itself at a given current density i . This is the object of this paper.

In the following we thus consider the case that the current density i is well below the limiting value i_g ($c_e \neq 0$). As boundary condition we will then assume that the local current density is the same everywhere along the whole electrode surface. This is, below the limiting current, a more realistic condition than $c_e = \text{const}$. It has been shown by WAGNER that this is realized with a good approximation for $i < 0.3$ to $0.5 i_g$ at plane symmetrically arranged electrodes of a not too small size, so that edge effects can be neglected.^{7,8} The computation of interfacial concentrations at a given, uniformly distributed current density has received much less attention than the problem of the calculation of the current density for a constant interfacial concentration. A few cases, however, have been considered in the literature. Relationships for the interfacial concentrations at a given current have been indicated by WAGNER⁷ and by WRANGLÉN^{24, 25} for natural convection and for forced laminar flow along a plate.

3. Interfacial Concentration in the Case of a Single Electrolyte

The following equation has been given by WAGNER⁷ for the concentration difference Δc between bulk and interface in steady state natural convection at a vertical plane electrode with the boundary condition of a uniform current distribution ($i = \text{const}$)**

$$\Delta c = 1.62 \frac{j^* x}{D} \left(\frac{0.8 + Sc}{Sc^2 Gr_x^*} \right)^{1/5} \quad [1]$$

This relationship is based on a nearly rigorous treatment of the corresponding heat transfer problem by SPARROW and GREGG.^{9, 10} Eq. [1] was derived from the results of these authors by making use of the analogy between heat and mass transfer.

In aqueous solutions the Schmidt number Sc is of the order of 1000. Eq. [1] then reduces to

$$\begin{aligned} \Delta c &= 1.62 \frac{j^* x (Sc Gr_x^*)^{-1/5}}{D} = \\ &= 1.62 \left(\frac{x \nu \varrho_0 j^{*4} \Delta c}{g(\varrho_0 - \varrho_e) D^3} \right)^{1/5} \quad [2] \end{aligned}$$

** A key of the notation is given at the end of the paper.

For a cathodic metal deposition this can also be written as

$$\Delta c = 1.62 \left(\frac{i(1-t)}{zF} \right)^{4/5} \left(\frac{x \nu \varrho_0 \Delta c}{g(\varrho_0 - \varrho_e) D^3} \right)^{1/5} \quad [3]$$

or

$$\Delta c = 1.62 \left(\frac{i(1-t)}{zF} \right)^{4/5} \left(\frac{x \nu}{g \alpha D^3} \right)^{1/5} \quad [3']$$

where the mass transfer rate excluding migration j^* has been expressed in terms of the current density i according to the equation

$$j^* = \frac{i(1-t)}{zF} \quad [4]$$

In relation [4] the contribution of electric migration to the mass transport is taken care of in the following manner. For any ionic species k of a solution we write for the total mass transport rate (or flux) at the interface, i.e. at the point $y = 0$ (where there is no mass transport by convection)

$$j_k = D_k \left(\frac{dc_k}{dy} \right)_e + \frac{it_k}{z_k F} = j_k^* + \frac{it_k}{z_k F} \quad [5]$$

The term $D_k \left(\frac{dc_k}{dy} \right)_e$ stands for mass transport by diffusion; the term $it_k/z_k F$ represents transport by electric migration; t_k is the transference number of the considered species in the bulk solution, i.e. the fraction of the total current which is transported, in the bulk solution, by that species.

The current density i flowing through the electrode is connected with the flux at the interface j_k by

$$i = F j_k / s_k \quad [6]$$

where s_k is the number of moles of the considered species k which react at the electrode when one Faraday flows through the cell. In the case of a metal deposition with 100% current efficiency, $1/s = z$, and the combination of equations [5] and [6] yields eq. [4]. In our example of copper deposition $1/s = z = 2$.

A more general relationship for the flux than eq. [5] is the following:

$$j_k = D_k \left(\frac{dc_k}{dy} \right)_e + \frac{z_k F D_k c_k}{RT} \left(\frac{dE}{dy} \right)_e \quad [7]$$

It can be shown³ that this equation reduces to eq. [4] for a single electrolyte or for a minor ionic constituent of a mixture of electrolytes (in which case t_k is virtually zero). This is not true, however, for a species of intermediate concentration. The validity of eq. [2] is therefore restricted to the case of a single electrolyte.**

** In principle, eq. [2] is also valid for a minor constituent of a mixture. However, in the case of natural convection, the hydrodynamic conditions depend on the Δc for all constituents, because $\varrho_0 - \varrho_e$ is influenced by the concentration changes of all constituents. The evaluation of $\varrho_0 - \varrho_e$ thus implies the application of eq. [4] or [5] to at least one major constituent and this also holds true whenever eq. [3] is used to actually calculate Δc for a given current i (because any numerical application of eq. [3] requires that $\varrho_0 - \varrho_e$ be expressed in terms of concentrations, see section 4).

As has been pointed out earlier, this is one of the two cases in which mass transport in electrolysis can be treated in the same manner as non electrolytic mass transport and the analogy between heat and mass transport can be made use of.

4. Interfacial Concentrations in the Case of a Mixture; Approximation of a Constant Transference Number

Eq. [4] has been repeatedly used in the literature in a general way, i.e. including mixtures of intermediate composition. However, it is in this case only an approximation, the accuracy of which is not well known.

If eq. [4] is assumed to be generally valid at least as a first approximation, the same applies to eq. [3]. This relationship can then be used to calculate approximately the interfacial concentration of the reacting species in the case of a mixture of any composition.

We can evaluate along similar lines the interfacial concentration of a non reacting species, such as H^+ in our example of the electrolysis of $CuSO_4 + H_2SO_4$. The following procedure has been first developed by WILKE, TOBIAS and EISENBERG for natural convection^{11, 12}; it has been later used by several authors for various types of flow.^{1, 13, 24}

For the H^+ -ions of our example, which do not react at the electrode, the flux at the interface j_2 must be zero. If we further solve eq. [2] for j^* and assume that the same relationship holds for the Cu^{2+} and the H^+ -ions we obtain from [5]:

$$j_2 = 0 = \frac{it_2}{F} + j_2^* = \frac{it_2}{F} + (1.62)^{-5/4} \Delta c_2 \left(\frac{g(\varrho_0 - \varrho_e) D_2^3}{x \varrho_0 \nu} \right)^{1/4} \quad [8]$$

or

$$\Delta c_2 = -1.83 \frac{it_2}{F} \left(\frac{x \varrho_0 \nu}{g(\varrho_0 - \varrho_e) D_2^3} \right)^{1/4} \quad [9]$$

where the subscript 2 refers to the H^+ -ions.

We can now also combine equations [9] and [3] (the latter equation being written for the Cu^{2+} -ions which we denote with the subscript 1); this yields

$$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = -\frac{2t_2}{1-t_1} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{3/4} \quad [10]$$

According to eq. [10] the ratio of the interfacial increase in H^+ -ion concentration to the decrease in Cu^{2+} -ion concentration is related in a simple manner with the transference numbers and the diffusion coefficients.

When eq. [3] is used to actually calculate Δc for a given current i the density difference $\varrho_0 - \varrho_e$ must be expressed in terms of concentrations. This can be done by using as a first approximation a linear relationship between the density and the concentration of the components of the mixture:

$$\frac{1}{\varrho_0} \frac{\partial \varrho}{\partial c} = \alpha.$$

However, the densification coefficients of the individual ions are not known and one has to use instead the densification coefficient α of the electrically neutral electrolytes of the mixture (in our example, $CuSO_4$ and H_2SO_4),** α being then defined as the change in density per mole of the neutral electrolyte. The molar concentrations of the ions are related to the molar concentrations of the neutral electrolyte by the factor z/n where n is the number of g equiv. per mole of neutral electrolyte ($n = 2$ for both $CuSO_4$ and H_2SO_4). Therefore, since we are denoting with c the molar concentrations of the ions, we have to multiply c with z/n when we use the densification coefficient of the neutral electrolyte to calculate $\varrho_0 - \varrho_e$. The contributions of the various components of the mixture to the overall density change are usually taken as additive, which is regarded as a sufficient approximation in problems of natural convection. However, in adding the contributions of the individual terms, only the cathodic (or the anionic) species are to be considered because the contribution of the ions of opposite charge is automatically taken care of when using the α values for the neutral electrolyte. For the system $CuSO_4 + H_2SO_4$ we thus have (α_1 and α_2 being the densification coefficients of $CuSO_4$ and H_2SO_4 , respectively:

$$\frac{\varrho_0 - \varrho_e}{\varrho_0} = \alpha_1 \Delta c_1 + \frac{\alpha_2}{2} \Delta c_2 = \alpha^* \Delta c_1 \quad [11]$$

with

$$\alpha^* = \alpha_1 - \alpha_2 \frac{t_2}{1-t_1} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{3/4}.$$

Equations [8] to [11] are restricted to copper deposition from $CuSO_4 + H_2SO_4$ without H_2 -evolution. However, they can easily be generalized, to apply to a mixture of any number of ions of any valence. The derivation is quite similar to that of equations [8] to [11]. If s, z, i and n are regarded as algebraic quantities*** we obtain instead of equations [11], [10] and [3'], respectively:

$$\frac{\varrho_0 - \varrho_e}{\varrho_0} = \sum z_k \alpha_k \Delta c_k / n_k = \alpha^* \Delta c_i \quad [11']$$

$$\frac{\Delta c_k}{\Delta c_i} = \left(\frac{s_k - t_k / z_k}{s_i - t_i / z_i} \right) \left(\frac{D_i}{D_k} \right)^{3/4} \quad [10']$$

with

$$\alpha^* = \sum \frac{\alpha_k (z_k s_k - t_k) D_i^{3/4}}{n_k (s_i - t_i / z_i) D_k^{3/4}}$$

and

$$\Delta c_i = 1.62 \left[\frac{i(s_i - t_i / z_i)}{F} \right]^{4/5} \left(\frac{\nu x}{\alpha^* g D_i^3} \right)^{1/5} \quad [3'']$$

** A similar remark applies to the diffusion coefficients D_1 and D_2 entering eq. [10]. In the literature, one has usually taken for D_1 and D_2 the diffusion coefficients of $CuSO_4$ and H_2SO_4 , respectively (rather than those of the individual ions, which are not known anyhow).

*** See key to notation.

° In the case of a single electrolyte eq. [11'] reduces to $\frac{\varrho_0 - \varrho_e}{\varrho_0} = \alpha \Delta c$. We have made use of this relationship in writing eq. [3].

These equations hold for cathodic as well as anodic processes, including redox reactions. Δc_i represents the concentration difference between bulk and interface for any selected component. The summation Σ has to be extended *only* over all cationic or all anionic species when using the densification coefficients for the neutral electrolytes.**

With the help of equations [3''], [10'] and [11'] (or [3'], [10] and [11] for $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) we are now able to make a complete calculation of the interfacial concentrations of all species of the mixture.

The simple method outlined above implies the following assumptions: a) An equation of the form of eq. [2] can be applied to both the reacting and the non reacting ions. b) The flux of the mass transport by migration is the same at the interface as in the bulk, in spite of the changed concentration and the presence of a concentration gradient at the interface. It is very difficult to estimate the extent of the error involved. The approximation might be rather poor in certain cases.

In the next section a more involved treatment, in which the above assumptions are not needed, will be given. It is based on the integral method of VON KÁRMÁN^{14, 15}, which has been successfully applied to problems of natural convection by various authors^{12, 15, 16, 17}.

5. Interfacial Concentrations in the Case of a Mixture; Application of the Method of von Kármán to Electrolysis

We will first apply VON KÁRMÁN's method to a somewhat more general case than our example of CuSO_4 and H_2SO_4 . We will consider metal deposition*** from a mixture of two electrolytes with a common anion; cation 1 is discharged at the cathode but cation 2 does not react at the electrode. We will return later to our particular

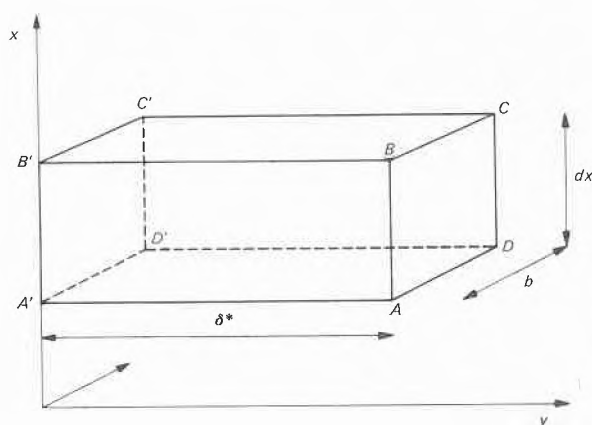


Fig. 2. Control volume for theoretical derivation

example of copper deposition from a solution of $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

We consider a control volume of height dx and breadth b (Fig. 2). The width δ^* is such that the volume includes the whole hydrodynamic boundary layer and the whole diffusion layer (i.e. the whole region where the flow velocity or the concentration is different from its value in the bulk). The balance of forces and momentum yields the known relationship¹⁶

$$\nu \left(\frac{du}{dy} \right)_e = g \int_0^{\delta^*} \left(\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right) dy = -g \int_0^{\delta^*} \left[\frac{z_1 a_1}{n_1} (c_1 - (c_1)_0) + \frac{z_2 a_2}{n_2} (c_2 - (c_2)_0) \right] dy. \quad [12]$$

It expresses that the shearing stress at the wall is balanced by the buoyancy force acting on the solution contained in the control volume. This buoyancy force is given by the density difference between bulk solution and diffusion layer which can be expressed in terms of concentrations by a relationship of the form of eq. [11']. This yields the term with the densification coefficients α on the right of eq. [12]. The flow of momentum through the boundary planes $AA'DD'$ and $BB'CC'$ needs not be considered because the corresponding additional term

$\frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} u^2 dy$ is negligible at the high Schmidt numbers prevailing in aqueous solutions.

Two further basic equations are obtained by making a mass balance for the cations entering and leaving the control volume. The number of moles entering the control volume through the boundary plane $ABCD$ is $(it/zF) b dx$ for the transport by migration and $v_0 c_0 b dx$ for the transport by convection. The horizontal velocity component v_0 can be eliminated with the help of the continuity equation

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

which yields

$$v_0 = - \int_0^{\delta^*} \frac{\partial u}{\partial x} dy. \quad [13]$$

The difference between the number of moles entering and leaving per unit time the control volume through the horizontal boundary planes $AA'DD'$ and $BB'CC'$ is $\left(\frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} c u dy \right) b dx$.

Since we have assumed that cation 2 does not react at the cathode no such cations leave the control volume through plane $A'B'C'D'$. The mass balance for cation 2 ($z = z_2$) thus yields

$$\frac{it_2}{z_2 F} = \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} (c_2 - (c_2)_0) u dy. \quad [14]$$

** A choice must therefore be made. Unfortunately, the result can depend upon this choice.

*** For the case of metal dissolution, which is not considered here, quite similar relationships will hold.

On the other hand, cations 1 are discharged at the cathode and $is_1 b dx/F$ moles of cations 1 leave, per unit time, the control volume through plane $ABCD$. The mass balance for this cation ($z = z_1$) thus yields

$$\frac{i(s_1 - t_1/z_1)}{F} = - \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} (c_1 - (c_1)_0) u dy. \quad [15]$$

We need not make a mass balance for the anions in common since their concentration is given by that of the cations 1 and 2 because of the electroneutrality of the solution.

δ_1 and δ_2 are the thicknesses of the diffusion layer for cation 1 and 2, respectively. In principle, the integration in equations [14] and [15] should extend from $y = 0$ to $y = \delta^*$, i.e. over the whole width of the control volume. However, since $c_1 = (c_1)_0$ for $y \geq \delta_1$ the value of the integral [15] between δ_1 and δ^* is zero and we can take δ_1 as the upper limit of the integral in eq. [15]. In a similar way we can take δ_2 as the upper limit of the integral in eq. [14]. The thickness δ^* of the hydrodynamic boundary layer (i.e. of the region where the upward flow velocity u is different from zero) is certainly not smaller than δ_1 or δ_2 , because in aqueous solutions the viscosity ν (which can be regarded as the diffusion coefficient of momentum) is much larger than the diffusion coefficient for the mass ($\nu > D$). We have therefore taken δ^* for the width of our control volume (Fig. 2) and the integration of eq. [12] has to be carried out between the limits 0 and δ^* .

Equations [12], [14] and [15] are our basic relationships. In order to solve them we will introduce later certain functions for the flow velocities and concentrations. Even then equations [12], [14] and [15] do not suffice to solve the problem entirely. We need further relationships. These are obtained by establishing the equations which connect the current with the concentration gradients at the interface. We can eliminate the potential from eq. [7] by multiplying all terms of this equation with z_k/D_k , by applying the equation to all ionic species of the solution and adding all these equations. If we remember the electroneutrality condition $\sum z_k c_k = 0$ and if we take into account eq. [6] we then obtain

$$\left(\frac{dE}{dy} \right)_e = \frac{iRT}{F^2} \frac{\sum z_k s_k / D_k}{\sum z_k^2 (c_k)_e}. \quad [16]$$

Introducing this value of the field $(dE/dy)_e$ into eq. [7] we get

$$\left(\frac{dc_k}{dy} \right)_e = \frac{i}{F} \left[\frac{s_k}{D_k} - z_k c_k \frac{\sum z_k s_k / D_k}{\sum z_k^2 (c_k)_e} \right]. \quad [17]$$

Eq. [17] can now be combined with equations [12], [14] and [15]. In order to carry out the integration of equations [12], [14] and [15] we assume arbitrary but plausible profiles for the upward flow velocity u and for the concentrations. We take

$$u = U \frac{y}{\delta^*} \left(1 - \frac{y}{\delta^*} \right)^2 \quad [20]$$

$$\begin{aligned} c_1 - (c_1)_0 &= [(c_1)_e - (c_1)_0] (1 - y/\delta_1)^2 = \\ &= -\Delta c_1 (1 - y/\delta_1)^2 \end{aligned} \quad [21]$$

$$\begin{aligned} c_2 - (c_2)_0 &= [(c_2)_e - (c_2)_0] (1 - y/\delta_2)^2 = \\ &= -\Delta c_2 (1 - y/\delta_2)^2 \end{aligned} \quad [22]$$

These profiles fulfill the conditions: $u = 0$ for $y = \delta^*$, $c_1 = (c_1)_0$ for $y = \delta_1$, $c_2 = (c_2)_0$ for $y = \delta_2$. Furthermore, $u = 0$ for $y = 0$ which must be the case because of the friction forces at a solid wall. The velocity goes through a maximum located at $y = \delta^*/3$. The maximum velocity is equal to $4U/27$. The maximum flow velocities in natural convection have been measured by IBL and MÜLLER for the case of a single electrolyte.¹⁸

With the help of the above profiles we have now to calculate from equations [12], [14], [15] and from two equations of the form [17] (for $k = 1, 2$) the following quantities: Δc_1 and Δc_2 (which are the quantities of primary practical interest), the parameter U (which is related in a simple manner with the maximum flow velocity) and the parameters δ^* , δ_1 and δ_2 (which represent the thicknesses of the hydrodynamic boundary layer and of the two diffusion layers). We have thus 6 unknowns but only 5 equations. We must therefore make a further assumption regarding one of the parameters involved, as it is usually the case in VON KÁRMÁN's method. Since in our problem the hydrodynamic flow is due only to the concentration differences in the solution we will assimilate the hydrodynamic boundary layer to the thicker of the two diffusion layers. We have then the two possibilities: $\delta_2 > \delta_1$ or $\delta_2 < \delta_1$, i.e. the diffusion layer for the non reacting cations is the larger of the two, or inversely. Depending on the circumstances we will therefore put $\delta^* = \delta_2$ or $\delta^* = \delta_1$. We will start by treating the first case. This is the one to be considered in our example of an acidified CuSO_4 solution. The diffusion coefficient of the H^+ -ions is considerably larger than that of the Cu^{2+} -ions ($D_2 > D_1$); it is thus to be expected that the diffusion layer for the H^+ -ions is larger than for the Cu^{2+} -ions ($\delta_2 > \delta_1$)**, because in general, in mass, heat and momentum transport the thickness of the boundary layer increases with increasing value of the corresponding transport coefficient. We will deal with the second case ($\delta_2 < \delta_1$) later on and for the moment we will carry on our computation setting $\delta^* = \delta_2$. In reality, δ^* is probably somewhat larger than δ_2 . However, by varying

** The greater thickness of the diffusion layer for the H^+ -ions was observed experimentally by IBL and MÜLLER¹⁹. The anodic dissolution of copper was studied by an interferometric method which gives a curve showing the refractivity vs. electrode distance.²⁰ When the solution contained H_2SO_4 the curve exhibited a sharp minimum which was absent when there was only CuSO_4 without H_2SO_4 in the solution. This indicates that in presence of H_2SO_4 there is a depleted layer of H^+ which extends over a greater distance than the layer enriched with Cu^{2+} ($\delta_2 > \delta_1$).

the form of the assumed profiles it has been shown in an earlier work¹⁸ that the results obtained by VON KÁRMÁN'S approximation depend very little on the assumed shape of the velocity profile in the outer parts of the boundary layer (i.e. beyond the maximum, toward the interior of the solution). This has been confirmed later by experiments in which a counter wall was brought successively nearer to the working electrode.²¹ The mass transfer rate was substantially affected only when the counter wall was closer than a distance corresponding roughly to the thickness of the diffusion layer.

Profiles of the same form as those of equations [20] to [22] (with the assumption of an equal thickness for the hydrodynamic and for the diffusion, or temperature boundary layer) have been used by WILKE *et al.*¹¹ and ECKERT¹⁵ in their treatment of natural convection at a vertical plate with the boundary condition of a constant concentration c_e (or a constant density ρ_e) along the interface. The mass transfer rates thus calculated were in close agreement²² with those obtained by OSTRACH²³ from a much more rigorous integration of the fundamental differential equations of the problem. In our case, the boundary condition is a different one, namely a constant local current density along the interface (see section 2). However, for this boundary condition too, the velocity and concentration profiles [20] to [22] have already been used to calculate the concentration difference Δc in the case of a single electrolyte^{**}; the relationship thus obtained was identical with eq. [2] which has been derived by a more rigorous method (the numerical coefficient is 1.26 both for the VON KÁRMÁN approximation and for the nearly rigorous procedure). It appears reasonable to use the same profiles^{***} also in the case of a mixture such as that considered in the present paper.

By differentiating equations [20] to [22] with respect to y we obtain (with $y = 0$) simple relationships connecting the concentration gradients at the interface with Δc_1 , Δc_2 and U . On the other hand, the interfacial concentration gradients are linked (by eq. [17]) with the current density which is the directly measurable quantity and is regarded as given in our problem. We apply this equation to both cations and remember that $s_2 = s_3 = 0$. We thus obtain:

$$\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_e = \frac{2\Delta c_1}{\delta_1} = \frac{is_1}{D_1F} \left[1 - \frac{z_1^2(c_1)_e}{z_1^2(c_1)_e + z_2^2(c_2)_e + z_3^2(c_3)_e}\right] \quad [23]$$

$$\left(\frac{dc_2}{dy}\right)_e = \frac{2\Delta c_2}{\delta_2} = -\frac{is_1}{D_1F} \left[\frac{z_1z_2(c_2)_e}{z_1^2(c_1)_e + z_2^2(c_2)_e + z_3^2(c_3)_e}\right] \quad [24]$$

$$\left(\frac{du}{dy}\right)_e = \frac{U}{\delta_2} \quad [25]$$

^{**} Unpublished calculation of N. IBL.

^{***} A somewhat better accuracy could probably be achieved by using the profiles suggested earlier for the calculation of the hydrodynamic flow velocities.¹⁸ However, the computation would then become much more involved. The resulting complication would be hardly justified in the present case where we are primarily interested in the concentrations rather than in the flow velocities.

To simplify the calculation we will first consider the case $(c_2)_0 \gg (c_1)_0$, i.e. that the concentration of the non reacting species is much larger than that of the reacting species. This is the situation commonly encountered in polarography, for instance. We will drop later the restriction of a large excess of non reacting electrolyte.

With $(c_2)_0 \gg (c_1)_0$ we have $(c_1)_e \ll (c_2)_e$ and $z_2(c_2)_e \cong -z_3(c_3)_e$, because the diffusion layer is enriched with respect to the non reacting cation and therefore $(c_2)_e > (c_2)_0$. Furthermore, the transference number of the reacting species is then very small, so that $t_1 \ll 1$. Equations [23], [24] and [15] thus reduce to

$$\frac{\Delta c_1}{\delta_1} = \frac{is_1}{2D_1F} \quad [23']$$

$$\frac{\Delta c_2}{\delta_2} = \frac{-is_1z_1}{2D_1F(z_2 - z_3)} \quad [24']$$

$$\frac{is_1}{F} = -\frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} (c_1 - (c_1)_0) u dy. \quad [26]$$

Our next step is to introduce the values of u , $c_1 - (c_1)_0$ and $c_2 - (c_2)_0$ as given by the profiles of equations [20], [21] and [22] into the basic relationships [12], [14] and [26] and to perform the integration. We denote by ε the ratio of the thicknesses of the diffusion layers for the reacting and the non reacting cation: $\delta_1 = \varepsilon\delta_2$. From equations [20], [21] and [26] we obtain^{**}

$$\begin{aligned} \frac{is_1}{F} &= \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} \Delta c_1 U \frac{y}{\delta_2} \left(1 - \frac{y}{\delta_1}\right)^2 \left(1 - \frac{y}{\delta_2}\right)^2 dy = \\ &= \varepsilon \left(\frac{1}{12} - \frac{\varepsilon}{15} + \frac{\varepsilon^2}{60}\right) \frac{d}{dx} (\Delta c_1 U \delta_1). \end{aligned} \quad [27]$$

Combining eq. [27] with eq. [23'] and remembering our boundary condition of a uniform current density distribution (i independent of x) we get

$$\frac{\varepsilon}{2D_1} \left(\frac{1}{12} - \frac{\varepsilon}{15} + \frac{\varepsilon^2}{60}\right) \frac{d}{dx} (U\delta_1^2) = 1. \quad [28]$$

In a similar manner we obtain from equations [14], [20], [22] and [24']

$$\begin{aligned} \frac{it_2}{z_2F} &= -\frac{d}{dx} \int_0^{\delta_2} \Delta c_2 U \frac{y}{\delta_2} \left(1 - \frac{y}{\delta_2}\right)^4 dy = \\ &= -\frac{1}{30} \frac{d}{dx} (\Delta c_2 U \delta_2) = -\frac{s_1z_1i}{60D_1F(z_2 - z_3)} \frac{d}{dx} (U\delta_2^2). \end{aligned} \quad [29]$$

^{**} ε is regarded as independent of x , which is expected to be a sufficient approximation for our purposes.

Combination of equations [28] and [29] yields (remembering that ε stands for δ_1/δ_2)

$$\frac{2}{\varepsilon^3(\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 5)} = \frac{(z_2 - z_3)t_2}{s_1 z_1 z_2} = mt_2. \quad [30]$$

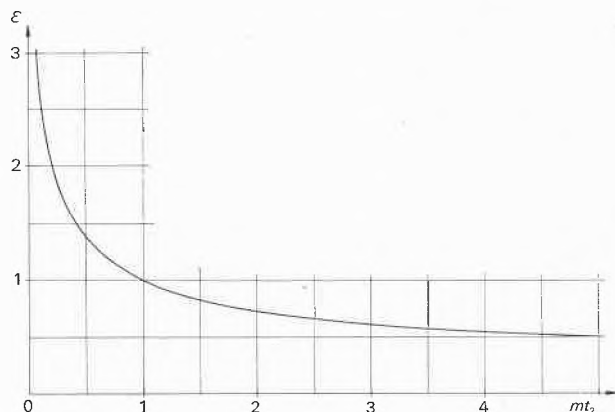


Fig. 3. Ratios of the thicknesses of the diffusion layers for the reacting and the non reacting species; dependence on the transference number of the non reacting species

The solution of eq. [30] is shown graphically on Fig. 3. On the abscisse is plotted the quantity mt_2 which is proportional to the transference number t_2 of the non reacting cation. This proportionality factor m is

$$m = \frac{z_2 - z_3}{s_1 z_1 z_2} \quad [31]$$

or

$$m = 1 - z_3/z_2 \quad [31']$$

since $s_1 z_1 = 1$ in the case of metal deposition. For $mt_2 < 1$ the ratio ε is larger than 1, i.e. our premise $\delta_1 < \delta_2$ is no longer fulfilled. Therefore, we cannot use eq. [30] to calculate the upper part of the curve (above $\varepsilon = 1$). In this case we have to start from the premise $\delta_1/\delta_2 > 1$, i.e. we have to set $\delta^* = \delta_1$. If we carry out the same calculation as before with the condition $\delta^* = \delta_1$ (instead of $\delta^* = \delta_2$) we obtain instead of eq. [30]

$$\frac{1 - 4\varepsilon + 5\varepsilon^2}{2\varepsilon^5} = mt_2. \quad [30']$$

The upper part of the curve of Fig. 3 (above $\varepsilon = 1$) was computed from this equation. The whole curve now allows to predict ε from t_2 without knowing *a priori* which one of the two diffusion layers is the thicker one. The curve is valid for any metal deposition from a mixture of two electrolytes with a common anion, one reacting and one non reacting cation, the non reacting cation being in great excess.

The ratio ε is related in a simple manner to the ratio of the interfacial increase of the concentration of cation

2 to the decrease of the concentration of cation 1. From equations [23'] and [24'] we obtain:

$$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = -\frac{z_1}{(z_2 - z_3)\varepsilon}. \quad [32]$$

The absolute value of Δc_1 can be obtained by integrating the momentum equation [12]. From equations [12], [21], [22] and [25] follows

$$\begin{aligned} \frac{\nu}{g} \left(\frac{du}{dy} \right)_e &= \frac{\nu U}{g \delta_2} = \int_0^{\delta_1} \frac{z_1}{n_1} a_1 \Delta c_1 \left(1 - \frac{y}{\delta_1} \right)^2 dy + \\ &+ \int_0^{\delta_2} \frac{z_2}{n_2} a_2 \Delta c_2 \left(1 - \frac{y}{\delta_2} \right)^2 dy = \\ &= \frac{z_1 a_1 \Delta c_1 \delta_1}{3 n_1} + \frac{z_2 a_2 \Delta c_2 \delta_2}{3 n_2}. \end{aligned} \quad [33]$$

Combination of eq. [33] with equations [23'] and [24'] yields (with $s_1 z_1 = 1$)

$$U = \frac{ig \delta_1^3}{6 \nu D_1 F \varepsilon} \left(\frac{a_1}{n_1} - \frac{z_2 a_2}{n_2 \varepsilon^2 (z_2 - z_3)} \right). \quad [34]$$

We insert this value of U into eq. [28] and take into account that δ_1 is a function of the height x , δ_1 being 0 at $x = 0$, i.e. at the lower end of the cathode. After separating the variables we integrate from the lower end of the cathode until the height x . We obtain

$$\delta_1 = \left(\frac{720 x \nu D_1^2 F}{A g i (\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 5)} \right)^{1/5} \quad [35]$$

$$\Delta c_1 = 1.864 s_1 \left(\frac{i}{F} \right)^{4/5} \left(\frac{x \nu}{A D_1^3 g (\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 5)} \right)^{1/5} \quad [36]$$

with

$$A = \frac{a_1}{n_1} - \frac{z_2 a_2}{n_2 \varepsilon^2 (z_2 - z_3)}. \quad [37]$$

The concentration difference between interface and bulk is proportional to the current density i raised to the power 4/5 and is inversely proportional to the diffusion coefficient raised to a power of 3/5. The concentration difference also slightly increases with the height x and the viscosity ν but it varies only as the fifth root of these two quantities. The dependence of Δc_1 upon i , x , ν and D is the same as in the case of a single electrolyte (eq. [3]).

From equations [36] and [32] we obtain Δc_1 and Δc_2 and therefore the interfacial concentrations of both electrolytes of the mixture. The validity of equations [32] and [36] is restricted to the case of a great excess of the non reacting electrolyte. However, when this condition is not fulfilled we can use the values calculated from these equations as a first approximation and obtain the final values by iteration (inasmuch as the con-

centration of the non reacting ions is not too small). The procedure is as follows. If $(c_2)_0$ is not much larger than $(c_1)_0$ equations [23'] [24'] and [26] are not valid and equations [23], [24] and [15] must be used instead. Therefore, we calculate first $(c_1)_e$ and $(c_2)_e$ from equations [36] and [32] and introduce the numerical values thus obtained into equations [23] and [24]. We then start from equations [23], [24] and [15] (instead of equations [23'], [24'] and [26]) to derive the analogous equations of [36] and [32], the whole calculation being exactly the same as that we have done previously. We thus obtain new values of the interfacial concentrations which are again introduced into equations [23] and [24] and the whole procedure is repeated until interfacial concentrations are obtained which are the same as those of the preceding iteration. A numerical illustration of the iteration procedure will be given in the next section.

It is interesting to note that for a great excess of non reacting electrolyte ε , i. e. the ratio of the thicknesses of the two diffusion layers, depends only on the transference number t_2 of the *non* reacting cation and not on the diffusion coefficient of the reacting cation. However, this is no longer the case for intermediate compositions because we are using for the iteration the values of $(c_1)_e$ and $(c_2)_e$ which are obtained from equations [36] and [32] and which therefore depend on D_1 .

6. Numerical Illustration; Comparison with Experiment

For a numerical application let us now return to our system $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ which we have selected as example partly because of its technical importance and partly because it is one of the few cases for which experimental data are available. BRENNER²⁶ has frozen quickly the diffusion layer around a cylindrical electrode by pouring suddenly a freezing mixture into the cylinder. The frozen layer was turned off on a lathe and slices of about 0.1 mm thickness were obtained which were analyzed for H^+ and Cu^{2+} . The concentration could thus be determined at a few points of the diffusion layer and the interfacial composition was obtained by extrapolation. We will carry out the numerical evaluation of the interfacial concentrations for the conditions of BRENNER's experiments. These conditions, as well as the physical properties of the system used in the computation are given in the appendix.

For $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $s_1 = \frac{1}{2}$, $z_1 = 2$, $z_2 = 1$, $z_3 = -2$, $n_1 = n_2 = 2$. The value of m (eq. [31]) is therefore 3 and eq. [32] takes the form

$$\Delta c_2 / \Delta c_1 = -\frac{2}{3\varepsilon}. \quad [32']$$

The transference number of H^+ in H_2SO_4 is 0.81 which gives, according to Fig. 3, for ε a value of 0.665. The diffusion layer for the H_2SO_4 is therefore 1.5 times thicker than for the CuSO_4 . The ratio $\Delta c_2 / \Delta c_1$, calculated from eq. [32] is equal to 1.00, the concentration

differences between bulk and interface, $\overline{\Delta c_1}$ and $\overline{\Delta c_2}$, obtained from [36] and [32'], are -0.335 and $+0.336$, respectively.***

These values apply to a great excess of H_2SO_4 . However, in BRENNER's experiments the ratio of $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$ was 1:1, the solution being 2N. In order to find the interfacial concentrations we have to use the iteration procedure outlined in section 4. From the above mentioned values of $\overline{\Delta c_1}$ and $\overline{\Delta c_2}$ we get as first approximation for the interfacial concentrations (great excess of H_2SO_4): $(c_1)_e = 0.66$ moles/l, $(c_2)_e = 2.34$ moles/l, $(c_3)_e = 1.83$ moles/l. Introducing these values into equations [23] and [24] we get (remembering the values of z and s for $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)

$$\frac{2\Delta c_1}{\delta_1} = \frac{i}{D_1 F} \left[\frac{1}{2} - \frac{1.33}{12.3} \right] = \frac{0.392 i}{D_1 F} \quad [23'']$$

$$\frac{2\Delta c_2}{\delta_2} = -\frac{i}{D_1 F} \left[\frac{2.34}{12.3} \right] = -\frac{0.189 i}{F D_1}. \quad [24'']$$

Since the transference number of Cu^{2+} is not negligible we use instead of eq. [26]

$$\begin{aligned} -\frac{i}{F} \left(\frac{1}{2} - \frac{0.096}{2} \right) &= \\ &= -0.452 \frac{i}{F} = \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} (c_1 - (c_1)_0) u dy. \end{aligned} \quad [26']$$

Starting from these equations, we get, by the same procedure as that outlined in section 5, the following equations instead of [30] and [37]

$$0.704 = \varepsilon^3 (\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 5); \quad \varepsilon = 0.624 \quad [30']$$

$$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = -\frac{0.483}{\varepsilon} \quad [32']$$

$$A = 0.392 (a_1 - 0.62 a_2) \quad [37']$$

which yields for $\Delta c_2 / \Delta c_1 = 0.77$, for $(c_2)_e$ 2.22 moles/l and for $(c_1)_e$ 0.72 moles/l. Introducing these values into equations [23] and [24] we get for $\Delta c_2 / \Delta c_1$: -0.76 . A further iteration does not modify the results. Experimentally BRENNER has found for the above ratio -0.81 . The agreement is very good.***

*** BRENNER used in his experiments a 10 cm high cylindrical cathode; his experimental results for Δc represent a mean Δc . For this reason, in the above computation the average value $\overline{\Delta c}$ between $x=0$ and $x=10$ cm was calculated:

$$\overline{\Delta c} = \frac{1}{10} \int_0^{10 \text{ cm}} \Delta c dx = \frac{5}{6} \Delta c_{x=10 \text{ cm}}.$$

*** The good agreement between the theoretical values of $\Delta c_2 / \Delta c_1$ and BRENNER's measurements was already noted in an earlier paper of N. IBL.²⁰ However, profiles different from those of this paper were used in applying von KÁRMÁN's method (the details of the calculation were not published at that time and only the main results were mentioned).

On the other hand, if we calculate $\Delta c_2/\Delta c_1$ from eq. [10] (approximation of a constant transference number discussed in section 4) we obtain for $\Delta c_2/\Delta c_1 = -0.56$ which is further away from the experimental value.

Although the agreement between experiment and von KÁRMÁN's approximation is very good indeed the available experimental data are too few to allow a well founded conclusion about the reliability of the application of von KÁRMÁN's method to electrolytic mixtures. In our laboratory we are presently engaged in a study of the diffusion layer by a refined version of the freezing method. The layer is frozen within about 1 second and slices of 10μ thickness are obtained by using a microtome. It is intended to compare the results of the measurements with the theory.

Notation

- A = coefficient defined by eq. [37]
 c = concentration of ions at given point y [moles/cm³]
 c_e, c_0 = concentration at interface and in bulk solution, respectively [moles/cm³]
 Δc = $c_0 - c_e$ = concentration difference between bulk and interface [moles/cm³]
 D = diffusion coefficient [cm²s⁻¹]
 F = Faraday's constant [Cb/g equiv.]
 g = gravitational acceleration [cm s⁻²]
 Gr_x^* = modified Grashof number = $\frac{g(\rho_0 - \rho_e)j^*x^4}{\rho_0 D \nu^2 \Delta c}$
 i = current density (positive for cathode, negative for anode) [A/cm²]
 j = mass transport rate (flux) at interface ($y = 0$) [mole cm⁻²s⁻¹]
 j^* = mass transport rate (flux) at interface, excluding migration [mole cm⁻²s⁻¹]
 m = transference coefficient, defined by eq. [31]
 n = number of gequiv. per mole of neutral electrolyte, positive when applied to a cation, negative for an anion [gequiv./mole]
 R = ideal gas constant [cal degree⁻¹ mole⁻¹]
 s = number of moles reacting at electrode when one Faraday flows through cell (positive when the considered species is consumed in a cathodic process or evolved in an anodic process, otherwise negative) [mole (g equiv.)⁻¹]
 Sc = Schmidt number = ν/D
 t = transference number
 T = absolute temperature [degree]
 u = upward flow velocity (x -component of velocity vector) [cm s⁻¹]
 U = parameter of velocity profile (eq. [20]) [cm s⁻¹]
 v = velocity of flow perpendicular to electrode (y -component of velocity vector) [cm s⁻¹]
 x = vertical coordinate (parallel to gravity force), height distance from leading edge of electrode [cm]
 y = horizontal coordinate (perpendicular to electrode); distance from electrode [cm]
 z = ionic charge (positive for cations, negative for anions) [gequiv. mole⁻¹]
 α = densification coefficient for neutral electrolyte [cm³/mole]
 δ = thickness of diffusion layer [cm]
 δ^* = thickness of hydrodynamic boundary layer [cm]
 ε = δ_1/δ_2 = ratio of the thicknesses of the diffusion layers for the reacting and the non reacting cations, respectively
 ν = kinematic viscosity [cm²s⁻¹]
 ρ = density [g cm⁻³]

Subscripts

e denotes the interface, 0 the bulk of the solution, k any species of the solution. In the equations of the 5th section: 1: reacting cation; 2: non reacting cation; 3: common anion. In the equations for the system $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 1, 2, and 3 denote Cu^{2+} , H^+ and SO_4^{2-} , respectively.

Appendix

Experimental conditions and physical properties for numerical calculations. Solution: CuSO_4 2 N + H_2SO_4 2 N, $i = 0.02$ A/cm²; $x = 10$ cm; $a_1 = 144$ mole/cm³ (CuSO_4); $a_2 = 52$ mole/cm³ (H_2SO_4); $^{12}g = 981$ cm s⁻²; $\nu = 1.72 \times 10^{-2}$ cm²s⁻¹; $^{30}D_1 = 5.3 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹; $D_2 = 1.74 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹; $^{28}t_2 = 0.81$ (for H_2SO_4); $t_2 = 0.62$ (for CuSO_4 2 N + H_2SO_4 2 N); $t_1 = 0.096$ (for $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). The transference numbers t were calculated from the mobilities λ^{28} by means of the relation²⁷

$$i_k = \frac{z_k c_k \lambda_k}{\sum z_k c_k \lambda_k}$$

Literature

- N. IBL, *Proceedings of the Conference «Surface 66» in Basle*, p. 48 (Verlag Forster, Zürich 1967); *Traitements de surface*, March 1967, p. 20.
- N. IBL, *Galvanotechnik u. Oberflächenschutz* 4 (1963) 265.
- V. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.J.) 1962.
- N. IBL, *Chem.-Ing.-Techn.* 33 (1961) 69, 35 (1963) 353.
- J. NEWMAN, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. DELAHAY and C. W. TOBIAS, Vol. 5, p. 87, Interscience, New York 1967.
- N. IBL and E. ADAM, *Chem.-Ing.-Techn.* 37 (1965) 573.
- C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 129.
- N. IBL, W. RÜEGG and G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1624.
- E. M. SPARROW and J. L. GREGG, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* 78 (1956) 435.
- E. M. SPARROW, *Nat. Advisory Comm. Aeronaut. Techn. Note* 3508 (July 1955).
- C. R. WILKE, C. W. TOBIAS and M. EISENBERG, *Chem. Eng. Progr.* 49 (1953) 663.
- C. R. WILKE, C. W. TOBIAS and M. EISENBERG, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 513.
- M. G. FOUAD, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 1071.
- H. SCHLICHTING, *Grenzschichttheorie*, 3rd edition, p. 219, Braun, Karlsruhe 1958.
- E. ECKERT, *Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch*, p. 70 and 171, Springer-Verlag, Berlin 1959.
- C. WAGNER, *Trans. Electrochem. Soc.* 95 (1949) 161.
- N. IBL, *Electrochim. Acta* 1 (1959) 3.
- N. IBL and R. MÜLLER, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 346.
- N. IBL and R. MÜLLER, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 361.
- N. IBL, *Proceedings of 7th CITCE Meeting in Lindau 1955*, p. 116, Butterworths, London 1957.
- U. BÖHM, N. IBL and A. M. FREI, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 421.
- N. IBL, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 538.
- S. OSTRACH, *Nat. Advisory Comm. Aeronaut. Techn. Note* 2535 (February 1962).
- G. WRANGLÉN, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 830.
- G. WRANGLÉN, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1143.
- A. BRENNER, *Proc. Amer. Electroplaters Soc.* 1940, 95, 1941, 28.
- G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie* Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- B. E. CONWAY, *Electrochem. Data* 145 (1952).
- International Critical Tables V* (1929) 64.
- E. J. FENECH and C. W. TOBIAS, *Electrochim. Acta* 2 (1960) 311.
- J. NEWMAN, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 5 (1966) 525.
- S. L. GORDON, J. NEWMAN and C. W. TOBIAS, *Ber. Bunsenges.* 70 (1966) 414.

Chronique Chronik Cronaca



Zum Hinschied von Prof. Hans Erlenmeyer

Prof. Dr. Hans Erlenmeyer, seit 1941 Vorsteher des Instituts für anorganische Chemie der Universität Basel, ist am 29. Mai 1967 nach kurzer, schwerer Krankheit verschieden. Gemäß dem ausdrücklichen Wunsch des Verstorbenen müssen wir auf einen Nachruf verzichten; wir beschränken uns daher auf die Publikation der nachstehenden biographischen Angaben.

Hans Erlenmeyer, Sohn und Enkel berühmter Chemiker, wurde am 20. März 1900 in Strasbourg geboren. Nach Studien an den Universitäten Jena und Berlin promovierte er 1922, drei Jahre später wurde er Unterrichtsassistent an der unter der Leitung von Professor FICHTER stehenden Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel; bereits 1927 folgte die Habilitation, und 1929 wurde ihm ein Lehrauftrag für spezielle und angewandte anorganische Chemie erteilt. 1933 wurde Erlenmeyer zum außerordentlichen Professor ernannt, im folgenden Jahr bürgerte er sich in Basel ein. Nach dem Rücktritt

von Professor FICHTER wurde er unter Beförderung zum ordentlichen Professor 1941 zum Vorsteher des Instituts für anorganische Chemie gewählt. Im Jahre 1943 war er Dekan der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät. Seine wissenschaftliche Tätigkeit wurde in *Chimia* 14 (1960) 87, anlässlich seines 60. Geburtstages, in Kürze gewürdigt.

Viele seiner über 120 Schüler sind heute als Dozenten an Universitäten des In- und Auslands, andere in leitender Stellung in der chemischen Industrie tätig.

Ehrungen

Paul-Karrer-Medaille. An der Universität Zürich hielt GEORGES WALD von der Harvard-Universität die neunte Paul-Karrer-Vorlesung über das Thema «The Molecular Basis of Visual Excitation». Ihm und seiner an diesen Forschungen maßgeblich beteiligten Gattin wurde die goldene Paul-Karrer-Medaille verliehen.

Prof. Dr. WLADIMIR PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der ETH, Zürich, erhielt das Diplom eines Mitgliedes der Akademie der Wissenschaften der UDSSR.

Prof. Dr. PAUL KARRER, Honorarprofessor der Universität Zürich, wurde zum Associé étranger de l'Académie de médecine, Paris, ernannt.

Bunsen-Denkmünze. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie verlieh Prof. Dr. W. JOST, Göttingen, die Bunsen-Denkmünze in Anerkennung seiner Beiträge zum Verständnis der Fehlordnung und der Transportvorgänge in Kristallen sowie für seine Arbeiten zur Reaktionskinetik, insbesondere bei Verbrennungsreaktionen und bei Detonationen.

Geburtstage

Am 20. Juli feiert Prof. Dr. THADEUS REICHSTEIN, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Basel, Nobelpreisträger für Medizin und Physiologie 1950, seinen 70. Geburtstag. Eine Glückwunschadresse wird im Augustheft der *Chimia* erscheinen.

Sir CYRIL NORMAN HINSHELWOOD, Professor am Imperial College of Science and Technology, London, bekannt durch seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Reaktionskinetik, der Katalyse und der Thermodynamik, Nobelpreisträger für Chemie 1956, feierte am 19. Juni den 70. Geburtstag.

Universität Bern. Dr. med. J. P. VON WARTBURG hat sich als Privatdozent für Biochemie habilitiert.

Informations Informations Notizie

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen. Die Sommer-tagung des svcc findet am 2. September 1967 in Lenzburg statt. Die beiden folgenden Vorträge stehen auf dem Programm: Dr. G. SCHETTY, Basel, «Zusammenhänge zwischen komplex-chemischen, stereo-chemischen und koloristischen Eigenschaften von Komplexfarbstoffen». – Dr. C. A. MEIER-WINDHORST, Artos-Forschung, Hamburg, «Die physikalisch-verfahrenstechnische Wirkung von kontinuierlichen Wärmebehandlungen von Geweben und Gewirken in höher überhitztem Wasserdampf bei atmosphärischem Druck». Nichtmitglieder können sich beim svcc-Sekretariat, Postfach, 4002 Basel, anmelden.

Congrès International du Froid. Der XII. Internationale Kältekongreß findet vom 30. August bis 6. September 1967 in Madrid statt. Für Programm und Anmeldungsunterlagen wende

man sich an das Secretaria General del XIIº Congreso Internacional del Frío, Serrano 150, Madrid-6.

IAC – 6. Internationaler Aerosol-Kongreß. Der 6. Internationale Aerosol-Kongreß findet vom 15. bis 19. September 1967 in Westberlin statt. Im Rahmen des Kongresses wird auch eine internationale Aerosol-Ausstellung durchgeführt, und zur gleichen Zeit wird die Deutsche Seifenmesse abgehalten. Die technische Durchführung des Kongresses ist der American Express Company (AMEXCO) übertragen worden. Das Programm mit den Anmelde-Unterlagen kann bei allen AMEXCO-Vertretungen angefordert werden.

Methoden der Strukturanalyse organischer Verbindungen. Anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker führt die Fachgruppe «Analytische Chemie» in der

Gesellschaft Deutscher Chemiker vom 21. bis 23. September 1967 in Berlin eine Vortragstagung zum obengenannten Thema durch. Programm und Anmeldeformulare können bei der Geschäftsstelle der GDC, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main, angefordert werden.

4. *Internationale Tagung über Trennmethode unter besonderer Berücksichtigung der Chromatographie.* Diese gemeinsam vom Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (GAMS) und der Fachgruppe für Analytische Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltete Tagung findet vom 10. bis 13. Oktober 1967 in Heidelberg statt. Anmeldungen zur Tagung sollen an die Gesellschaft Deutscher Chemiker zuhanden von Dr. W. FRITSCH, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main, gerichtet werden.

«Korrosion und Korrosionsschutz» und «Messen und Regeln in der chemischen Technik». Diese Kurse der Dechema finden vom 23. bis 28. Oktober 1967 bzw. vom 13. bis 18. November 1967 im Dechemahaus, Theodor-Heuß-Allee 25, D-6000 Frankfurt am Main, statt. Den Teilnehmern – Chemikern und Ingenieuren aus Industriebetrieben und Laboratorien – soll in Vorlesungen und Praktikumsversuchen Erfahrungen und Ergebnisse auf dem betreffenden Gebiet vermittelt werden. Nähere Einzelheiten enthält eine Einladungsdruckschrift, die bei der Dechema angefordert werden kann.

Ferienkurs über Theoretische Chemie. Unter Patenschaft des Science Committee der NATO veranstaltet das Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main internationale Ferienkurse über theoretische Chemie. Der Kurs 1967 findet vom 11. bis 21. Oktober 1967 in Frascati (bei Rom) statt. Das Thema lautet: «Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.» Näheres ist zu erfahren durch das Institut für physikalische Chemie, Robert-Mayer-Straße 11, 6000 Frankfurt am Main 1.

Verein Österreichischer Chemiker. Die ordentliche Generalversammlung mit Vortragstagung des Vereins Österreichischer Chemiker findet vom 5. bis 7. Oktober 1967 in den Hörsälen der chemischen Universitätsinstitute, Währingerstraße 38–42, Wien IX, statt.

Fortbildungskurse des Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Das Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, Lyon, veranstaltet vom 18. bis 22. September 1967 im Institut National des Scientifiques Appliquées, Lyon, Fortbildungskurse für die Fachgebiete: Chromatographie in der Gasphase, integrierte Schaltungen, Dehnungsmessung, Rheologie, Magnetische Kernresonanz- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, Chemische Thermodynamik. Die Kurse umfassen Vorträge, praktische Arbeiten und Anwendungsübungen. Auskunft erteilt das Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, Association des Anciens Elèves de l'I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne (France).

Wander Chemie AG. Die Selectochimica S.A., Locarno, teilt mit, daß der Verwaltungsrat beschlossen hat, ab 15. Juni 1967 den Namen der Firma in *Wander Chemie AG* zu ändern. Nachdem 1953 das Aktienkapital der Firma Selectochimica S.A. von der Dr. A. Wander AG, Bern, übernommen wurde, soll nun auch im Namen zum Ausdruck kommen, daß sie als Tochtergesellschaft dem Wander-Konzern angehört.

Jubiläumspreis der Société de Chimie Industrielle. Im Mai 1968 wird die Société de Chimie Industrielle (28, rue Saint-Dominique, Paris) anlässlich ihres 50-jährigen Bestehens einen Preis mit der Bezeichnung «Prix du Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle» verleihen. Der Preis wird nur einmal vergeben und ist mit mindestens 50000 NF dotiert. Er soll dem Urheber einer bedeutenden chemischen Erfindung oder Entdeckung verliehen werden, die bereits industrielle Anwendung gefunden hat oder alle für eine solche Anwendung erforderlichen Voraussetzungen erfüllt. Kandidaten, die sich nach den Ausschreibungsbedingungen selbst bewerben müssen, können die Wettbewerbsbedingungen anfordern bei der Société de Chimie Industrielle, 80, route des Saint-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison (France).

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. WILHELM SIMON, Assistenzprofessor für organisch-chemische Instrumentalanalyse, wurde zum außerordentlichen Professor für das gleiche Fachgebiet befördert.

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

Protokoll der 48. Generalversammlung

Samstag, 4. Februar 1967, 10.15 Uhr,
in der Aula des Gsteighofschulhauses, Burgdorf

Vorsitz: Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Anwesend: 32 Mitglieder.

Nach der Begrüßung werden folgende Traktanden behandelt:

1. Zum Protokoll der 47. Generalversammlung vom 5. Februar 1966 (siehe *Chimia* 20 [1966] 183) wird von R. GAMPER, dipl. Chem., Stettfurt, berichtet, daß er bei der Erwähnung der Votanten zu Traktandum 5 mit H. SCHOBERT, dipl. Chem., verwechselt worden ist. Im übrigen wird das Protokoll genehmigt.
2. Bei Behandlung der Berichte des Präsidenten, des Sekretariates und über die *Chimia* (siehe *Chimia* 21 [1967] 31 ff.) erklärt der Vorsitzende in Ergänzung seines Präsidialberichtes, daß die im vergangenen Jahr erfolgte Aufnahme des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in das Schweizerische Komitee für Chemie vor allem dessen Präsidenten, Herrn Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, zu verdanken ist, den er unter den

anwesenden Gästen besonders herzlich begrüßt. – Die Berichte werden hierauf diskussionslos genehmigt.

3. Rechnungsablage: Die Jahresrechnung 1966, welche aus Ersparnisgründen auch diesmal nicht gedruckt worden ist, wird vervielfältigt an die anwesenden Mitglieder verteilt. Dem Kommentar von Quästor W. BURRI, dipl. Chem., ist zu entnehmen, daß der Vorstand bei dieser Gelegenheit die Rechnungsablage auf eine veränderte Grundlage gestellt hat. Das dabei verfolgte Ziel besteht in der Hauptsache darin, die Rechnung des Verbandes und diejenige der *Chimia* vollständig getrennt abzulegen. Vergleiche der Rechnung 1966 und des Budgets für 1966 sind deshalb nicht ganz schlüssig. Wenn die Rechnung dennoch wesentlich besser abgeschlossen hat, als dies vor Jahresfrist budgetiert werden mußte (in der Verbandsrechnung mit einem Einnahmenüberschuß von Fr. 712.28 und in der *Chimia*-Rechnung mit einem Stützungszuschuß von Fr. 3233.20 aus dem Zeitschriftenfonds), so ist dies vor allem darauf zurückzuführen, daß in der *Chimia*-Rechnung dank günstigeren Abmachungen, welche Präsident Dr. M. LÜTHI für den SchV mit der Firma Sauerländer AG treffen konnte, der ursprünglich budgetierte große Ausgabenüberschuß nicht eingetreten ist.

Bei der Besprechung der Fondsrechnung des Berufsbildes *Der Hochschulchemiker* erinnert der Vorsitzende daran, daß im vergangenen Jahre bereits dessen 2. Auflage in deutscher Sprache erschienen ist. Wegen der unverändert großen Nachfrage muß schon bald an die Vorbereitung einer 3. Auflage gedacht werden. Überdies ist geplant, das Berufsbild auch in französischer Sprache herauszubringen.

Hierauf verliest E. STILLI, dipl. Chem., den Bericht der Rechnungsrevisoren, welche beantragen, die Jahresrechnung 1966 zu genehmigen, dem Quästor Décharge zu erteilen und ihm für seine vorbildliche Rechnungsführung zu danken. Diesen Anträgen wird einstimmig zugestimmt.

4. Budget und Jahresbeitrag 1967: Der Vorsitzende erklärt einleitend, daß im Budget der Antrag des Vorstandes enthalten ist, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1967 in gleicher Weise festzusetzen wie bisher, nämlich

Fr. 35.- für ordentliche Mitglieder,
Fr. 15.- für studierende Mitglieder und
Fr. 100.- für Firmenmitglieder.

Das Budget sieht diesmal einen Einnahmenüberschuß vor, weil im Jahre 1967 aus der letztes Jahr durchgeführten 3. ILMAC ein Einnahmenezuschuß zu erwarten ist, welcher jedoch dem Zeitschriftenfonds zugewiesen werden soll. Diese Verwendung des ILMAC-Zuschusses ist notwendig, weil die anderen Einnahmen der *Chimia*-Rechnung deren Ausgaben nach wie vor nicht zu decken vermögen, weshalb wir auch unverändert auf die jährlichen Zuwendungen der Gönnernfirmen an die *Chimia* angewiesen sind, welche die Herausgabe unserer Fachzeitschrift damit in verdankenswerter Weise unterstützen und fördern.

Hierauf wird das vorgelegte Budget einstimmig genehmigt und der vom Vorstande beantragten Beitragserhebung zugestimmt.

5. Tätigkeit 1967 und Ausblick auf 1968: Als Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission gibt Prof. Dr. E. GROB Hinweise auf zwei weitere Veranstaltungen des SchV im laufenden Jahre, nämlich:
- das 3. Internationale Farbensymposium mit dem Hauptthema «Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farb-

stoffchemie», welches als Arbeitstagung mit beschränkter Teilnehmerzahl vom 15. bis 19. Mai 1967 in Interlaken stattfindet, und

- das 4. Internationale Symposium über makromolekulare Stoffe, welches am 7. und 8. September 1967 in Zürich* zur Durchführung gelangen soll und dessen Programmgestaltung als Ehrung für den von seinem Lehrstuhl kürzlich zurückgetretenen Prof. Dr. H. HOPFF gedacht ist. Der Vorsitzende dankt Herrn Prof. Dr. E. GROB für seine wertvolle Mitarbeit und gibt im weiteren bekannt, daß im kommenden Jahre die 4. ILMAC wiederum in Basel, und zwar in der Zeit vom 9. bis 14. September 1968, stattfinden wird und mit einem 2. Schweizerischen Treffen für Chemie verbunden werden soll.

6. Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt.

Unter dem Beifall der Versammlung kann der Vorsitzende um 10.45 Uhr den geschäftlichen Teil als geschlossen erklären.

Die anschließende Wintertagung war dem Thema «Probleme der Ernährung» gewidmet. Es sprachen:

- P. HOHL, dipl. ing. agr. ETH (Bern), Sektionschef EVD und Sekretär des Schweizerischen Nationalkomitees der FAO, über «Welternährung – Weltbewährung»,
- Prof. Dr. O. HÖGL (Bern), Präsident des *Codex Alimentarius*, zur Frage «Ist eine Nährwertverbesserung unserer heutigen Nahrung notwendig und möglich?»
- sowie Dr. A. FIECHTER (Zürich) vom Mikrobiologischen Institut der ETH, über «Mikrobiologische Eiweißgewinnung».

Eine von Firma Nestlé S.A. dargebotene Vorführung des Filmes *Nourriture des Hommes* schloß den wissenschaftlichen Teil ab.

Mit dem Jahresessen im Hotel «Stadthaus» zu Burgdorf fand die Wintertagung 1967 in gewohnter Weise ihren geselligen Abschluß.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

* Da in Zürich keine Unterkunft für Teilnehmer am Symposium beschafft werden kann, wird das Symposium nach Brunnen verlegt.

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet zu Ehren von Herrn Prof. Dr. H. Hopff anlässlich seiner Emeritierung

7. und 8. September 1967 in der Aula des Kongreßhauses in Brunnen (am Vierwaldstättersee)

Thema: Vernetzte Hochpolymere

Programm

Donnerstag, 7. September 1967

- 9.00 Begrüßung
- 9.15–10.00 Prof. Dr. H.-G. ELIAS, ETH, Zürich: Die Struktur vernetzter Polymere (Übersicht)
- 10.15–11.00 PD Dr. W. FUNKE, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart: Synthese und Bildungsmechanismen vernetzter Polymerer (Übersicht)
- 11.15–12.00 Dr. D. HEINZE, BASF, Ludwigshafen: Physikalische Untersuchungen an vernetzten Hochpolymeren (Übersicht)
- 14.15–15.00 Prof. Dr. H. BATZER, CIBA AG, Basel: Technologie vernetzter Kunststoffe (Übersicht)
- 15.00–15.30 Dr. K. FREY, Basel: Photoelastische Modellversuche an Glasfaser-verstärkten Kunststoffen
- 16.00–16.40 Prof. Dr. J. W. BREITENBACH, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien: Die Rolle der Vernetzung bei der proliferierenden Polymerisation (Popcornpolymerisation)
- 16.45–17.15 Dr. O. E. OLAJ, Institut für physikalische Chemie der Universität Wien: Differentialthermoanalytische Messungen an Styrol- und Methylacrylat-Popcornpolymeren
- 17.15–17.45 Dr. O. FUCHS, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst: Zur Phasentrennung von Polymergemischen

Freitag, 8. September 1967

- 9.00–9.45 Prof. Dr. A. CHARLESBY, Department of Physics, Royal Military College of Science, Shrivenham (England): Cross-linked Polymers by Radiation
- 9.45–10.15 Dr. W. FISCH, Dr. W. HOFMANN und Dr. R. SCHMID, CIBA AG, Basel: Epoxydharzsysteme, die bei zunehmendem Aushärtungsgrad eine abnehmende Dichte zeigen
- 10.15–10.45 Dr. D. PORRET, CIBA AG, Basel: Synthèse de nouvelles N-glycidylamides cycliques
- 11.00–11.30 Prof. Dr. H. ZOLLINGER, ETH, Zürich: Beitrag zur Konstitutionsaufklärung vernetzter Cellulose
- 11.30–12.00 Dr. H. KRÄSSIG, Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing (Oberösterreich): Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern
- 12.00–12.30 Dr. H.J. REBLIN, Lonza AG, Basel: Reversible Vernetzung von Cellulose als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften
- 14.30–15.15 Dr. D. LIM, Czechoslovak Academy of Science, Prag (CS): Synthesis and Properties of Hydrophilic Gels
- 15.15–15.45 Dr. A. RENNER und Dr. F. WIDMER, CIBA AG, Basel: Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition
- 16.00–17.00 Dr. H. RINKE, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen: Polyurethane als Grundlage für elastomere Fasern
- 17.00–17.30 Dr. K. HEIDEL und Dr. W. DITTMANN, Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, Marl (Deutschland): Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem cis-Polybutadien

Änderungen vorbehalten!

Kleine Literatúrausstellung: Die Buchhandlung H. Freihofer, Universitätstraße 11, 8006 Zürich, zeigt während des Symposiums im Vorraum des Kongreßsaales eine Sammlung der neuesten Publikationen auf dem Gebiete der makromolekularen Stoffe.

Kostenbeitrag: Fr. 50.– für Nichtmitglieder, Fr. 35.– für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Bankett: Donnerstag, den 7. September 1967, 20.00 Uhr, findet im «Grand Hotel au Lac», Brunnen, ein gemeinsames Nachtessen statt. Preis Fr. 18.– einschließlich Service, ohne Getränke.

Anmeldung: Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich bitte beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon (051) 32 90 69, melden.

Economie Wirtschaft Economia

Tunesien

Gemäß einer Bekanntmachung des Auswärtigen Amtes vom 19. April 1967 ist in Tunesien das Brüsseler Abkommen über den Zollwert der Waren in Kraft getreten.

Afghanistan

Im Zuge einer liberaleren Einfuhrpolitik sind Einfuhrlicenzen, abgesehen von einigen Ausnahmen, wie Teppichfarben, Medikamente, Rauschgifte und Alkohol, für die meisten Waren nicht mehr erforderlich.

Uruguay

Der uruguayischen Tagespresse ist zu entnehmen, daß vorgesehen sei, den uruguayischen Zolltarif ab 1. Januar 1968 auf das Brüsseler Zolltarifschema umzustellen. Gemäß einem Gesetzesentwurf ist geplant, das bisherige komplizierte Zollsyst. zu vereinfachen und nur noch einen einzigen Zollsatz pro Position anzuwenden.

Mali

Mit Wirkung ab 6. Mai 1967 ist der Mali-Franc von 245 auf 490 Mali-Franc je US-\$ abgewertet worden.

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1967, kumulativ für Januar–April 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1967	April 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1966
Maschinen und Apparate	279 983	22,6	1 048 154	239 865	21,5	977 040
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	66 814	5,4	276 114	62 320	5,6	252 982
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 484	4,2	197 229	45 001	4,0	182 174
Diverse Fahrzeuge	8 591	0,7	29 094	7 038	0,6	31 878
Diverse Metalle	77 408	6,3	293 258	73 831	6,6	290 360
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 461	3,0	154 615	37 463	3,4	164 332
Uhren	185 829	15,0	652 182	164 020	14,7	588 888
Chemische Erzeugnisse	264 170	21,3	1 038 473	247 135	22,2	932 626
Textilien*	110 967	9,0	476 178	104 032	9,3	463 734
Erzeugnisse übriger Industrien	155 145	12,5	598 761	134 463	12,1	539 483
Total	1 237 852	100,0	4 764 058	1 115 168	100,0	4 423 497

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 11,0 %

+ 7,7 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1967	April 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1966
Maschinen und Apparate	155 005	10,7	588 023	158 764	11,9	592 736
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68 226	4,7	272 207	66 107	5,0	248 626
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	35 606	2,5	125 396	30 760	2,3	114 030
Diverse Fahrzeuge	148 825	10,3	553 075	129 719	9,7	541 004
Diverse Metalle	149 742	10,3	630 865	159 970	12,0	636 296
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	47 412	3,3	229 964	39 969	3,0	176 459
Uhren	8 878	0,6	33 010	7 522	0,6	26 913
Chemische Erzeugnisse	160 455	11,1	641 143	140 651	10,6	566 068
Textilien*	141 421	9,8	613 239	117 160	8,8	525 847
Erzeugnisse übriger Industrien	532 079	36,7	2 090 345	480 564	36,1	1 986 209
Total	1 447 649	100,0	5 777 267	1 331 186	100,0	5 414 188

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 8,7 %

+ 6,7 %

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1967, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1967	Total Jan.-April 1967	April 1966	Total Jan.-April 1966	April 1967	Total Jan.-April 1967	April 1966	Total Jan.-April 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4 225	16 412	3 462	13 996	14 533	60 166	12 355	54 874
Organische chemische Erzeugnisse	29	84 523	349 301	82 420	295 323	55 455	219 034	44 612	177 115
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	55 251	218 117	54 056	205 461	9 581	41 406	9 247	36 922
Düngemittel	31a	418	935	184	1 352	1 207	11 992	2 818	12 081
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	53 934	216 372	56 247	216 952	12 974	47 078	10 448	37 938
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11 766	46 407	10 683	38 071	6 231	26 060	5 612	24 917
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5 500	21 937	5 001	21 243	4 457	16 399	3 530	14 444
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	722	2 582	533	2 378	1 771	6 407	1 712	6 348
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	373	1 758	244	941	644	1 644	329	1 299
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	46	170	32	108	461	2 001	700	2 143
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	24 671	89 237	17 978	72 460	9 226	35 874	8 765	41 220
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	18 279	61 182	12 650	50 836	28 712	112 834	25 028	99 360
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4 462	14 063	3 645	13 505	15 203	60 248	15 495	57 407
Total		264 170	1 038 473	247 135	932 626	160 455	641 143	140 651	566 068

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 6,9 % + 11,3 %

+ 14,1 % + 13,3 %

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 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – 19 1901, 1902. – 21 2107.10. – 22 2208.20. – 23 2305.01. – 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. – 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – 40 4006.10/20/30. – 48 4812.01. – 59 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Grundbegriffe der Verfahrenstechnik. Von W. SIEMES. 216 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1966. Gebunden DM 26,-. – Das vorliegende Buch stellt eine Einführung in die Grundbegriffe und Elementarmethoden der Verfahrenstechnik dar. Aus dem Bereich der Verfahrenstechnik enthält es einige Kapitel über Funktionsleitern und Koordinatennetze, Nomogramme, Häufigkeitsverteilungen und Ähnlichkeitslehre. Besonders eingehend werden die Gebiete der Strömungslehre und der Wärme- und Stofftransportphänomene behandelt. Aus dem Bereich der angewandten Verfahrenstechnik kommen u. a. Probleme des Druckverlustes in Leitungen und Apparaten, der Durchflußmessung sowie die Methoden der Berechnung von Wärme- und Stoffaustauschapparaten zur Sprache. Eine Reihe von geschickt ausgewählten Aufgaben mit den entsprechenden Lösungen veranschaulichen die praktische Anwendung des behandelten Stoffes. Die jedem Kapitel angefügte, recht vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Lehrbücher regt zu einem vertieften Studium des im allgemeinen kurz und sich auf das Wesentliche beschränkenden Stoffes an. Der angestrebte Zweck des Buches, nämlich die Vermittlung der wichtigsten Grundbegriffe der Verfahrenstechnik, ist voll erreicht, und es kann insbesondere Studierenden bestens empfohlen werden.

A. Guyer jr.

Organoboron Chemistry, Vol. 2. Von H. STEINBERG und R. J. BROTHERTON. XX + 568 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1966. Gebunden 200 s. – Der zweite Band dieses Werkes ist eine willkommene und ebenso kompetent geschriebene Fortsetzung des vor zwei Jahren erschienenen ersten Teils dieser umfassenden Darstellung der Chemie organischer Borverbindungen. In zwölf Kapiteln, die ausschließlich von den beiden Autoren geschrieben wurden, werden vor allem Bor-Stickstoff-, daneben Bor-Phosphor-, Bor-Arsen- und Bor-Antimon-Verbindungen beschrieben. Das Buch enthält deshalb eine eingehende Diskussion der so überaus interessanten Borazin-Chemie. Es fällt gerade bei diesem Kapitel auf, wie auf relativ knappem Raum die Synthese, die Reaktionen und die theoretischen Gesichtspunkte dieser Substanzklasse so behandelt wird, daß man den Eindruck einer umfassenden Darstellung gewinnt, ohne dabei das kritisch-wertende, persönliche Moment verlorenginge.

H. Zollinger

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5: Dielectric Heating to Emulsion. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. Bikales. XIV + 859 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s. (Subskriptionspreis 300 s.). – Im vorliegenden 5. Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* über Kunststoffe, Harze, Kautschuke und Fasern werden die Titel «Dielectric Heatings» bis «Emulsion» behandelt, wobei vierzig Spezialisten aus Industrie und Hochschulen mitgewirkt haben. Die Auswahl der Autoren bürgt für eine einwandfreie Darstellung der behandelten Gebiete, wozu die zahlreichen Illustrationen wesentlich beitragen. – Von den behandelten Stichworten stechen die Kapitel «Differential Thermal Analysis», «Dimensional Stability», «Dyeing», «Electrical Properties», «Electron-Spin Resonance» und «Emulsion Polymerization» durch besonders gute Darstellung hervor. Von technischen Prozessen sind die Kapitel «Diffusion», «Driers and Metallic Soaps», «Drilling-Mud Additives», «Electrical Applications», «Electrochemical Initiation», «Electron Microscopy» und «Embedding» besonders erwähnenswert. – Das Kapitel über «Dyes» ist auf 39 Seiten etwas zu knapp dargestellt. Die Küpen- und Indigofarbstoffe sind jeweils auf einer einzigen Seite, ohne Angabe der Handelsnamen, abgehandelt. Die für das Färben von Kunststoffen und Kautschuken besonders wichtigen Pigmentfarbstoffe sind bei diesem Titel nicht erwähnt, sondern für eine Besprechung im Kapitel über «Pigmente» vorgesehen. Zweckmäßig wären sie jedoch bereits hier behandelt worden. – Wie bei den früheren Bänden ist die Ausstattung des Buches vorzüglich, besonders hinsichtlich des klaren Druckes und der Darstellung der chemischen Formeln. – Es wäre zu wünschen, daß die nächsten Bände in etwas kürzeren Abständen erscheinen würden, um einer Überalterung des Werkes vorzubeugen. Nach Beurteilung der bisherigen Bände gibt die Enzyklopädie eine ausgezeichnete Übersicht über die Chemie und Technologie der polymeren Verbindungen, die in keiner größeren Bibliothek fehlen sollte.

H. Hopff

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgeber: F. HECHT und H. K. ZACHERL. Band IV: *Elektronenstrahl-Mikroanalyse.* Von H. MALISSA. VIII + 154 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1966. Gebunden DM 49,-, Subskriptionspreis DM 39,60. – Im vorliegenden

IV. Band des *Handbuches der mikrochemischen Methoden* wird mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse eine neue, vielseitige Möglichkeiten bietende Analysenmethode besprochen. Das Werk ist unterteilt in fünf Hauptabschnitte. In einer kurzen Einleitung wird eine Übersicht gegeben über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des Elektronenstrahls in Wissenschaft und Technik. – Im folgenden Abschnitt sind die theoretischen Grundlagen, wie sie zum Verständnis des später behandelten Stoffes notwendig sind, erläutert. Ganz besondere Sorgfalt widmet der Verfasser dem Kapitel über die Vorbehandlung und Beschaffenheit der Analysenproben, sind doch gerade diese Punkte von ausschlaggebender Bedeutung zum Erzielen guter Meßresultate. – Im dritten Abschnitt werden die verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten der Elektronenstrahl-Mikroanalyse besprochen. – Im weiteren befaßt sich das Buch mit dem Aufbau und den technischen Daten der heute erhältlichen Mikrosonden. In einer kurzgefaßten Übersicht werden die letzteren einander gegenübergestellt. – Abschnitt 4 behandelt Meß- und Auswertverfahren. Nach vorangehender Erläuterung der erforderlichen Grundlagen setzt sich der Verfasser mit der Durchführung sowohl qualitativer als auch quantitativer Analysen auseinander. Für die letzteren sind auch die zur Konzentrationsermittlung notwendigen Rechenoperationen dargelegt. – Der letzte Abschnitt ist Untersuchungsbeispielen gewidmet. Anhand einiger Untersuchungen werden die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der Mikrosonde dargelegt. – Abschließend sei auch noch auf den beachtlichen Literaturanhang hingewiesen.

P. Bär

Analyses of Copper and its Alloys. Von W. T. ELWELL und I. R. SCHOLLES. XIV + 183 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 50 s. – Das vorliegende Buch befaßt sich mit der quantitativen Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen. Es werden, einschließlich des Kupfers, für 30 Elemente Analysenvorschriften angegeben. Dabei dominieren die rein chemischen Methoden. Es werden jedoch auch Atomabsorption, Photometrie und Polarographie herangezogen, wo es kleinere Mengen eines Elementes zu bestimmen gibt. – Für beinahe alle der oben erwähnten 30 Elemente sind unter Angabe der Anwendungsbereiche zwei oder mehr voneinander unabhängige Methoden aufgeführt. Die in den Laboratorien der Autoren praktisch erprobten Arbeitsvorschriften sind derart ausführlich wiedergegeben, daß sie ohne weiteres direkt übernommen werden können. – Schließlich seien noch der sorgfältige Druck des Buches sowie die übersichtlich gestalteten Schemata einiger zur Anwendung gelangenden Apparaturen erwähnt.

P. Bär

Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Von L. REIMER. 2., erweiterte Auflage. XII + 598 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-. – Als vor acht Jahren die erste Auflage des zu besprechenden Werkes erschien, lag sozusagen keine andere, gleichwertige Einführung in die Anwendungsarten der chemischen, kristallographischen und biologischen Elektronenmikroskopie vor. Das Buch von REIMER fand daher fast augenblicklich weiteste Verbreitung. Inzwischen hat sich nicht nur jedes einzelne der vielen in diesem Buch behandelten Teilgebiete immens entwickelt, sondern es liegt nun auch eine ganze Reihe vergleichbarer Werke vor. Gemessen an der 1. Auflage des Buchs von REIMER darf man sagen, daß für die erweiterte Auflage noch jedes Wort der hier erschienenen Besprechung gilt (vgl. *Chimia* 14 [1960] 134–5). Die seitherige Entwicklung hat sich in der Verdoppelung der Seitenzahl niedergeschlagen; die Teilgebiete haben ziemlich gleichmäßig von dieser Zunahme des Textes profitiert. Der erste Hauptteil (Untersuchungsmethoden) behandelt die Grundlagen der Elektronenoptik und des Instruments selber, ohne auf die zahlreichen Konstruktionsarten einzugehen. Der zweite Hauptteil (Präparationsmethoden) befaßt sich mit der gesamten Technik der Objektvorbereitung, und zwar sowohl bezüglich anorganischer bzw. mineralischer Substanzen als auch bezüglich Metalle, organischer Präparate und Gewebe. Es ist dem Autor gelungen, auch in diesem sehr weitläufigen Teil alle Sachgebiete etwa in gleichem Maße zu berücksichtigen. – Neu hinzugekommen ist die Autoradiographie, ganz weggelassen ist noch immer die Beugung mit langsamen Elektronen (LEED), und die Elektronenmikrosonde ist nur verhältnismäßig kurz dargestellt. Es wäre für eine neue Auflage zu prüfen, ob nicht anstelle gewisser Abbildungsarten, z. B. der Reflexions- und der Emissionsmikroskopie, die Mikrosonde ausführlicher behandelt werden könnte. – Unzureichend sind einige Gittertypenbilder (S. 88 f.). Dafür sind die Tafeln in den Text aufge-

nommen. Die Literatur ist gründlich nachgeführt worden. Insgesamt darf man sagen, daß das Buch von REIMER seine Stellung als umfassendste Monographie beibehält, wenn auch die Entwicklung auf lange Sicht dahin geht, den instrumentellen vom präparativen Teil völlig zu trennen und durch verschiedene Autoren darzustellen. Das Buch kann demnach weiterhin empfohlen werden.

R. Giovanoli

Kleines Handbuch des Säureschutzbaues. Herausgegeben von F. K. FALCKE. XX + 568 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1966. Gebunden DM 50,-. – Dieses Handbuch dürfte vor allem den Ingenieurabteilungen der chemischen Industrien wertvolle Dienste leisten. Eine Summe von Erfahrungen und Beispiele ist sehr geschickt nach einzelnen Gebieten, wie Säureschutz im Apparatebau und Säureschutz im Bauwesen, geordnet. – Die einzelnen Autoren sind Fachleute aus der Säurebaustoffproduktion und aus den verarbeitenden Unternehmen. Die Arbeiten, welche sich mit Werkstoffproblemen befassen, enthalten größtenteils einen umfangreichen Literaturnachweis, der als Ausgangspunkt für weitere Informationen gute Dienste leistet. Durch einen umfangreichen Inseratenteil erhält der Fachmann Hinweise auf Fachfirmen für die verschiedenen Gebiete des Säureschutzbaues. – Damit liegt hier ein vollständiges Werk über ein Gebiet vor, zu welchem bisher nur eine mangelhafte Literatur zum Studium zur Verfügung stand.

I. Welker

Ionic Equilibria. Von J. E. PRUE. International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15: *Equilibria Properties of Electrolyte Solutions*, Vol. 3. 115 + 14 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1966. Gebunden 35 s. – Auf nur 65 Seiten werden in sechs Kapiteln (Optische Messungen, Leitfähigkeit, EMK, Löslichkeit, Kryoskopie, Kinetische Daten) die Methoden zur Aufklärung von Ionengleichgewichten beschrieben. Ein weiterer Abschnitt (8 Seiten) behandelt die Relaxationsmethoden, und in den letzten Kapiteln werden die Ergebnisse von Gleichgewichtsstudien diskutiert: Aciditätskonstanten (8 Seiten), Komplexstabilitäten (17 Seiten) und Verhältnisse in nichtwässrigen Lösungsmitteln (6 Seiten). Der knappe Raum läßt natürlich keine eingehende Darstellung zu. Es ist dem Autor aber gelungen, jeweils wirklich gerade das Wesentliche zu sagen. Man freut sich über die Prägnanz der Formulierung und den kritischen Geist, der am Werke war. In jedem Kapitel werden die Anwendungsgrenzen der beschriebenen Methoden klar genannt, und der Finger wird auf die Punkte gelegt, wo vielfach gesündigt wird. Auch ein Spezialist auf diesem Gebiet wird deshalb diese Monographie mit Gewinn lesen, und sie kann allgemein bestens empfohlen werden.

G. Schwarzenbach

Sterilisation – Desinfektion – Konservierung – Chemotherapie. Verfahren, Wirkstoffe, Prüfungsmethoden. Von K. H. WALLRÄUSSER und H. SCHMIDT. XXIV + 562 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1967. Gebunden DM 48,-. – Nicht ein hochwissenschaftliches Werk, aber ein mit aller wissenschaftlichen Exaktheit und aller wünschenswerten Klarheit für den Praktiker geschaffenes Brevier! Bemerkenswert klar wird schon am Anfang Ordnung in den – vor allem in Köpfen nicht ausgesprochener «Sterilisationsspezialisten» vorhandenen – Definitionssalat gebracht: Sterilisation, Entkeimung, Desinfektion und viele andere Begriffe werden klar abgegrenzt und umrissen. – Auf den ersten 100 Seiten des Buches werden Entkeimungs- und Sterilisationstechniken aller Art kurz dargelegt und kritisch beleuchtet. Es scheint uns einer der wenigen negative Kritik würdigen Punkte des Buches zu sein, daß weitgehend nur Material deutscher Herkunft besprochen wird. Wenigstens eine tabellarische Gegenüberstellung äquivalenter anderer Fabrikate hätte man geschätzt. – In einem 160 Seiten umfassenden zweiten Teil werden die chemischen keim-schädigenden Mittel eingehend besprochen. Die Zusammenstellung ist äußerst wertvoll und dürfte manche Auswahl von Bakteriostatika erleichtern helfen. Über einige Unexaktheiten läßt sich um so eher hinwegsehen, als man sich vor der Anwendung eines bestimmten Agens vorher noch anderwärts eingehender orientieren wird. – Die weiteren großen Abschnitte des Werkes behandeln gleich übersichtlich und vollständig die Themen Desinfektion, Konservierung, Chemotherapie und aseptische Zubereitungstechniken, während auf den letzten 80 Seiten kurz die verschiedenen Verfahren zur Prüfung auf Sterilität und Pyrogenfreiheit dargestellt und die zu stellenden Anforderungen festgehalten sind. – Ein Anhang mit tabellarischen Angaben über Maßeinheiten, Puffer, physiologische Salzlösungen usw., die man zwar in jedem einschlägigen Taschenbuch auch finden könnte, erleichtert in ebenso begrüßenswerter Weise die Handhabung des Buches wie das umfassende und präzise Register am Schluß. – Alles in allem ist dem Praktiker in Labor und Betrieb mit dem Werk ein sehr schätzenswertes Hilfsmittel in die Hand gegeben.

P. Kistler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Von J. M. THOMAS und W. J. THOMAS. X + 544 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 120 s.

Advances in Clinical Chemistry, Vol. 9. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XXVIII + 394 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 16.00.

Textile Chemistry. Von R. H. PETERS. Vol. II: *Impurities in Fibres, Purification of Fibres*. XIV + 374 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden Fl. 65,-.

The Chemistry of Lignin. Von I. A. PEARL. XIV + 339 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 15.75.

The Chemistry of Organic Film Formers. Von D. H. SOLOMON. XII + 369 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 120 s.

Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Von C. P. POOLE, jr. XXVIII + 922 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 240 s.

Elementary Theory of Metals. Von B. DONOVAN. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic II: *The Ideal Crystalline State*, herausgegeben von M. BLACKMAN, Vol. 2. XII + 261 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 84 s.

Mathematical Modeling in Chemical Engineering. Von R. G. E. FRANKS. X + 285 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 88 s.

Absorptionsspektalanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Von J. DERKOSCH. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 5. XII + 427 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 58,-.

Drugs Affecting the Peripheral Nervous System. Von A. BURGER. Medicinal Research Series, Vol. 1. XXIV + 620 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 27.50.

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCL. Gesamtedaktion: J. SCHORMÜLLER. Band II, 2. Teil: *Analytik der Lebensmittel. Nachweis und Bestimmung von Lebensmittel-Inhaltsstoffen*. XXXII + 1552 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 311,20.

Die organische Chemie des Zinns. Von W. P. NEUMANN. XII + 232 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1967. Gebunden DM 69,-.

Praktikum der qualitativen Analyse. Von M. BECKE-GOFHRING. Bearbeitet von J. WEISS. X + 121 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1967. Gebunden MDN 10,70.

Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Vol. II: *Statistical Mechanics*. Herausgegeben von H. EYRING, D. HENDERSON und W. JOST. XIV + 561 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 17.50.

The Harvey Lectures. Delivered under the auspices of the Harvey Society of New York 1965–1966. Series 61. XIV + 269 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 9.50.

Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen. Von R. THEISEN und D. VOLLATH. 40 Seiten. Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1967. Broschiert DM 22,-.

The Chemistry of Boron and its Compounds. Herausgegeben von E. L. MUETTERTIES. XIV + 699 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 220 s.

The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules. Von D. W. DAVIES. XXII + 279 Seiten. Verlag Wiley, London/New York 1967. Gebunden 65 s.

Hyperfine Interactions. Herausgegeben von A. J. FREEMAN und R. B. FRANKEL. XVI + 758 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 16.00.

Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Von W. SIMON und T. CLERC. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 7. 196 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 39,-.

Magnetic Resonance Spectroscopy. Von H. G. HECHT. VIII + 163 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 45 s.

Experimental Methods of Material Research. Advances in Material Research, Vol. 1. Herausgegeben von H. HERMAN. XII + 316 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 120 s.

Chemistry and Technology of Fertilizers. Von A. V. SLACK. VI + 142 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Broschiert 40 s.

High-Temperature Polymers. Papers presented at the Symposium on High-Temperature Polymers: Synthesis and Degradation, Los Angeles, California 1965. Herausgegeben von C. L. SEGAL. VIII + 197 Seiten. Verlag Dekker, New York, und Verlag Arnold, London 1967. Gebunden \$ 8.75.

Preparation of Anhydrous Ethylenediamine IUPAC Report. Butterworths, London 1966. Broschiert 3 s.

Purification of Acetonitrile and Tests for Impurities. IUPAC Report. Butterworths, London 1966. Broschiert 3 s.

Polyaldehydes. Papers presented at the Symposium of Polymerization of Aldehydes and Structure of Polyaldehydes, Phoenix, Arizona, 1966. Herausgegeben von O. VOGEL. VIII + 137 Seiten. Verlag Dekker, New York, und Verlag Arnold, London 1967. Gebunden \$ 8.50.

Intermolecular Forces. Discussions of the Faraday Society No. 40, 1965. 291 Seiten. The Faraday Society, London 1967. Gebunden 80s.

World Wide Survey of Fermentation Industries 1963. IUPAC Report. 13 Seiten. Butterworths, London 1966. Broschiert 3 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilgelb 3 RL md Gran.* ist ein neues rotstichiges Gelb für das Färben und Bedrucken von Polyesterfaserstoffen. Das Produkt besitzt ein gutes Aufbauvermögen, sehr gute Cellulose- und Wollreservierung sowie ausgezeichnete Licht- und hervorragende Naßechtheiten. Terasilgelb 3 RL md Gran. eignet sich zum Färben nach dem Thermofixier- und ® Teracon-Verfahren sowie für Polyester-Woll-Mischungen nach dem Einbadverfahren. Im Druck ist der neue Farbstoff vor allem nach dem Thermofixierverfahren, jedoch auch durch Dämpfen bei Überdruck fixierbar. – Terasilgelb 3 RL md Gran. eignet sich für Permanent-Preß-Artikel.

® *Terasil-/® Cibacetrot 3 BL md Gran.* sind zwei Handelsformen eines neuen Dispersionsfarbstoffes.

Terasilrot 3 BL md Gran. ist ein sehr interessanter Selbstfarbstoff und ein Kombinationselement für lichtechte Färbungen auf Polyester. Das Produkt besitzt eine sehr hohe Ausgiebigkeit, ausgezeichnete Licht- und sehr gute Trockenhitzeffizienzien und zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit im Thermofixierverfahren. Wolle und Baumwolle werden genügend reserviert. Terasilrot 3 BL md Gran. eignet sich dank seiner vorzüglichen Dispersionsstabilität auch zum Färben auf Zirkulationsapparaten.

Cibacetrot 3 BL md Gran. eignet sich zum Färben von Acetat- und Triacetatfasern nach dem Ausziehverfahren. Der Farbstoff besitzt sehr gute Licht- und Naßechtheiten. Im Druck ist das Produkt vor allem für Triacetatfasern empfohlen.

® *Fungitex B*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Antimikrobiikum mit einem breiten Wirkungsspektrum gegen grampositive wie gramnegative Bakterien sowie gegen Pilze der verschiedensten Gruppen. Fungitex B wird überall dort eingesetzt, wo auf einfache Art eine desinfizierende Wirkung oder ein Schutz gegen das Wachstum von Mikroorganismen erzielt werden soll. Es findet u. a. Verwendung als Desinfektionsmittel für Textilien und zur Entkeimung von Wäsche und Sanitärpapieren.

Handelsformen: *Fungitex B*, flüssige Form; *Fungitex B konz.*, wachartige, krümelige Masse; *Fungitex B konz. krist.*, hochreine kristalline Form.

® *Drimarendunkelblau X-2 BL**
*Drimarenmarineblau X-RBL**

Ihr Drimaren-X-Sortiment für das Ausziehfarbverfahren auf Baumwolle und regenerierten Cellulosefasern ergänzend, brachte die SANDOZ AG, Basel, zwei weitere, einheitliche Reaktivfarbstoffe in den Handel. Drimarendunkelblau X-2 BL* dient vorwiegend als Selbstfarbstoff für blumige Dunkelblau, während mit Drimarenmarineblau X-RBL* gedeckte Marineblau erzielt werden können. Beide Produkte, miteinander kombiniert, ergeben eine ganze Reihe interessanter Dunkelblau- und Marineblautöne. Für dunkle Modifarben läßt sich Drimarenmarineblau X-RBL* auch mit den übrigen Drimaren-X-Farbstoffen kombinieren. Als besondere Eigenschaften sind zu erwähnen: kräftiges Aufbauvermögen, gute bis sehr gute Licht- und Naßechtheiten, vorzügliche Beständigkeit in der Kunstharzausrüstung. Musterkartennachträge 4363 und 4364.

Artilengelb RCL Teig

Als neue Abtönfarbe und Erweiterung ihres Artilen-Sortiments brachte die SANDOZ AG, Basel, Artilengelb RCL Teig auf den Markt.

® Registrierte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.

Den Artilen-Farbstoffen, pseudowasserlöslichen organischen und anorganischen Pigmenten in Teigform, wurde damit ein reines, rotstichiges Gelb mit guter bis vorzüglicher Lichtechtheit hinzugefügt. Das außerordentlich farbstarke Artilengelb RCL Teig verträgt sich mit allen wässrigen Anstrichmedien, läßt sich mit den übrigen Artilen-Farbstoffen kombinieren und ergibt säure-, alkali- und migrations- bzw. überlackierechte Färbungen. Besonderes Interesse dürfte das neue Pigment auch bei den Herstellern von Papierstreichmassen, in erster Linie also in der Tapetenfabrikation, finden. Nachtrag 4373 zur Musterkarte 1271 bzw. 1377, Artilen-Farbstoffe.

Graphtol-Weichmacherpasten

Mit der Präsentation einer Auswahl ihrer Graphtolpigmente als sogenannte Weichmacherpasten kommt die SANDOZ AG, Basel, einem vielgeäußerten Wunsch ihrer Kundschaft nach. Die in dieser neuen Form nunmehr zur Verfügung stehenden anorganischen und organischen Farbpigmente sind – dank ihrer guten Hitze-, Migrations- und Lichtechtheit – speziell für die Verarbeitung in Kunststoffen geeignet. Das Sortiment umfaßt:

Graphtolgelb-3 GLN*-Weichmacherpaste
Graphtolgelb-RCL-Weichmacherpaste
Graphtoloxydgelb-TGI-Weichmacherpaste
Graphtoloxydrot-TBL-Weichmacherpaste
Graphtolfeuerrot-3 RL-Weichmacherpaste
Graphtolblau-BL-Weichmacherpaste
Graphtolblau-2 GLS-Weichmacherpaste
Graphtolgrün-2 GLS-Weichmacherpaste
Graphtolschwarz-3 BL-Weichmacherpaste

Die Graphtol-Weichmacherpasten zeigen ein einheitliches Viskositätsverhalten und sind ganz besonders auf gute Verteilbarkeit in den verschiedensten Verarbeitungsmedien ausgerichtet. Sie sind längere Zeit lagerbeständig und neigen nicht zum Sedimentieren. Ihre wichtigsten Einsatzgebiete sind:

PVC-Kunstleder (Plastisole)
PVC-Kalanderware
PVC-Druckfarben
Polyurethan-Kunstleder und Schaumware
Nitro-Kunstleder
Ungesättigte Polyester- und Epoxyharze (Gieß- und Laminier-typus)
Chlorsulfonierte Polyäthylen-Streichmassen (Hypalon)
Kautschuk.

® Pintasolgelb L15 Paste

Die SANDOZ AG, Basel, hat ihr Sortiment der Pintasol-Farbstoffe, Universalabtönfarben für wässrige, ölige und lösungsmittelhaltige Anstrichmedien sowie Reaktions- (Mehrkomponenten-) Lacke, mit dem neuen Pintasolgelb L15 Paste vervollständigt. Das äußerst reine, sehr farbstarke, rostichige Gelb ist gut bis vorzüglich lichtecht, einwandfrei verträglich und kombinierbar mit allen Pintasol-Farbstoffen. Es ergibt migrations- bzw. überlackierechte sowie säure-, alkali- und hitzeechte Ausfärbungen. Pintasolgelb L15 Paste wird empfohlen für alle gängigen Anstrichmedien in der Lack- und Farbenfabrikation, für die Einfärbung ungesättigter Polyesterharze und von Epoxyharzen, von Bodenspachtelmassen, Gieß- und Laminierharzen sowie für Druckfarben mit wässrigen Bindemitteln. Nachtrag 4374 zur Musterkarte 1446, Pintasol-Farbstoffe.

Über Tetrazoliumsalze und deren Tetraazaderivate*

Von CAJETAN SCHIELE

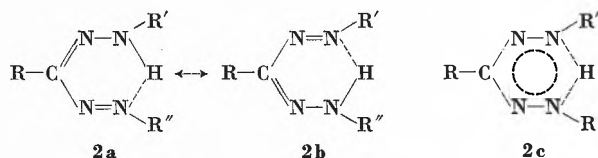
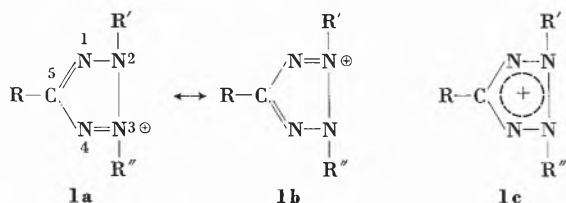
Forschungsinstitut der Telefunken AG, Ulm (BRD)

Summary

Systematic synthesis of triaryltetrazolium salts, triarylformazans, their Ni-complexes and triarylverdazyls and comparison of our results with literature led to the detection of a characteristic behaviour common to tetraaza compounds of this series which was found to be due mainly to the influence of the C-aryl substituent on these systems. The results are in concordance with findings of BAYER and HÄFELINGER⁴² which confirm our results concerning the homogenisation of bonds in the characteristic segment N=C–N growing from tetrazolium salts to formazan-Ni-complexes. Thus for the C³–N-bonding an increasing hybridization can be derived; varying differences in the bond orders of the single C³=N- and C³–N-bonds make understandable the differing stabilization of cationic forms by electron donating substituents. Considering the system given in formazans stabilized by hydrogen-bridging as “ π -deficiency aromatic system” our results show, that “aromatic” character and stability of its cation depend on the degree of hybridization in the segment N=C–N which again depends on the type of C-aryl substitution.

A. Einleitung

Für Tetrazoliumsalze und Formazane gelten bislang die von NINEHAM¹ formulierten Vorstellungen, wonach Tetrazoliumsalze 1 und Formazane 2 als Resonanzhybride der Strukturen (a) und (b) aufzufassen seien. 1 und 2 müßten demnach in ihrem Verhalten der Schreibweise (c) entsprechen, die die für eine solche Hybridmolekel gegebene Elektronenstruktur ausdrücken würde. Für Formazane wurde dieser Schluß vor allem aus den Ergebnissen der Arbeiten von HUNTER und ROBERTS² abgeleitet;



etwa zu gleicher Zeit unabhängig davon durchgeführte Untersuchungen von KUHN und JERCHER³ schienen ihn zu bestätigen. In der neueren Literatur findet sich bei STAAB⁴ nach dem Hinweis, daß auch bei Formazanen eine asymmetrische Anordnung des Wasserstoffatoms in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke anzunehmen sei, die Bemerkung, daß bei Formazanen eine *außerordentlich schnelle* Einstellung des Tautomeriegleichgewichts zwischen 2a und 2b angenommen werden muß. Das würde aber nach PAULING⁵ wiederum bedeuten, daß sich der reelle Zustand der Molekel einer vernünftigen Beschreibung entzieht, da er entweder einem Hybrid der Strukturen 2a und 2c oder einem solchen der Strukturen 2b und 2c entsprechen würde. Bezogen auf unser tatsächliches Wissen ist demnach die Einleitung zur Arbeit von HUNTER und ROBERTS² immer noch gültig, in der festgestellt wird:

The nomenclature and structure of formazyl derivatives are given unusual prominence in the introduction of BEILSTEIN's *Handbuch*, and from this and the subsequent details of individual compounds it is evident, that the question of their structure is somewhat confused.

Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen von TIERS *et al.*⁶ (wiederum nur an einem einzelnen tri-substituierten Triarylformazan durchgeführt) konnten nicht zur Aufklärung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse in diesem System beitragen. Eine gewisse Klarheit bezüglich der Struktur «roter» und «gelber» Form-

* Eingegangen am 20. Januar 1967.

¹ A. W. NINEHAM, *Chem. Rev.* 55 (1955) 355.

² L. HUNTER und C. B. ROBERTS, *J. Chem. Soc. (London)* 1941, 820, 822.

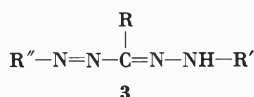
³ R. KUHN und D. JERCHER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 74 (1941) 941, 949.

⁴ H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 693.

⁵ L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1962, Seite 523.

⁶ G. V. D. TIERS, S. PLOVAN und S. SEARLES, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 285.

azane wurde mittlerweile durch IR-spektroskopische Untersuchungen von FOFFANI⁷ und BURNS⁸ geschaffen. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß «gelben» Formazanen durch den Nachweis einer freien NH-Schwingung die der Beilstein-Nomenklatur entsprechende Struktur 3,

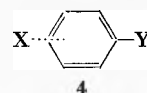


«roten» die Struktur 2a oder 2b zuzuordnen ist. Trotz diesen Befunden lassen sich jedoch in allen früheren Untersuchungen zum Verhalten von «roten» Formazanen (die mehr oder weniger leicht in «gelbe» überführt werden können) immer Schwierigkeiten bezüglich der richtigen Interpretation der experimentellen Ergebnisse erkennen, was sich beispielsweise auch in der Bemerkung von KUHN und WEITZ⁹ zur Photochemie des Triphenylformazans widerspiegelt:

Präparative Fehlschläge führen mitunter zur Versuchung, Mesomerie anzunehmen, wenn es sich um Isomere handelt, bei denen nur die Aktivierungsenergie, d. h. der Energieberg, der beim Übergang von der einen in die andere Form überwunden werden muß, besonders klein ist.

Vergleicht man somit die vorliegende Literatur, so muß zusammenfassend festgestellt werden, daß aus ihr trotz vieler einzelner wertvoller experimenteller Ergebnisse keine eindeutigen Aufschlüsse über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in Triarylformazanen erhalten werden können, da Formulierungen und Interpretation der an Formazanen gemachten Beobachtungen oft nicht ganz harmonisieren. Auch Beobachtungen über die unter dem Einfluß von Licht festzustellende Verfärbung von Tetrazoliumsalzen blieben bis in die jüngste Zeit hinein ohne Interpretation – insbesondere ließen Angaben zum Reduktionsverhalten von Tetra-

zoliumsalzen^{3,10,11} die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Substituenteneinflusses vermissen.



Da ein solcher Einfluß eines Substituenten X jedoch nach der Hammett-Beziehung¹² bei Verbindungen der allgemeinen Struktur 4, zu denen C-arylsubstituierte Tetrazoliumsalze und Formazane gerechnet werden müssen, auf jeden Fall erwartet werden sollte, wurden bei uns Untersuchungen an systematisch substituierten Triaryltetrazoliumsalzen, Triarylformazanen und deren Nickelkomplexen wie auch an Triarylverdazylen in Angriff genommen. Diese führten zu Ergebnissen, die zur Berichtigung und Erweiterung der bislang als gültig angesehenen Ansichten führen sollten. Am bedeutsamsten erscheint dabei die Erkenntnis, daß Tetrazoliumsalze und die aus ihnen resultierenden Tetraazverbindungen eine gewisse Identität in ihren Merkmalen und Verhaltensweisen aufweisen.

B. Tetrazoliumsalze

Der Beginn einer Abkehr von den durch NINEHAM¹ formulierten Vorstellungen zeichnete sich ab, als bei Messungen der Zersetzungsspannung von Tetrazoliumsalzen¹³ an Ag/Pt eine deutliche Korrelation zu dem nach der Hammett-Beziehung zu erwartenden Substituenteneinfluß gefunden werden konnte. Im Vergleich zu früheren Bestimmungen der «anscheinenden» Reduktionspotentiale von Tetrazoliumsalzen^{3,10,11} wurde eine wesentlich vereinfachte Meßanordnung gewählt. Für verschieden substituierte Triaryltetrazoliumsalze ergaben sich dabei folgende Werte für die in Methanol bestimmte Zersetzungsspannung:

Tabelle 1. Zersetzungsspannungen verschieden substituiertes Triaryltetrazoliumperchlorate

R =	R' =	R'' =	ϵ_Z (mV)	R =	R' =	R'' =	ϵ_Z (mV)
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	467	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	483
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	452	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	469
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	445	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	463
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	420	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -	410
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	462	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	409
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	464	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -	409
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	387	3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	388
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	444	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>m</i> -Br-C ₆ H ₄ -	400
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	438	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	451
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	373	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	445
C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	451	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -	407
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	445	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	400
C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	401	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -	384
				C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	372
				C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	<i>m</i> -Br-C ₆ H ₄ -	371

⁷ F. FOFFANI, C. PECILE und S. GHERSETTI, *Tetrahedron Letters* 11 (1959) 16.

⁸ G. R. BURNS und J. F. DUNCAN, *Chem. Comm.* 1966, 116.

⁹ R. KUHN und H. M. WEITZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 86 (1953) 1199.

¹⁰ D. JERCHEL und W. MÖHLE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 77 (1944) 591.

¹¹ D. JERCHEL, H. GEYER und H. HOLTkamp, *Liebigs Ann. Chem.* 613 (1958) 137.

¹² L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 96; *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 156.

¹³ C. SCHIELE und U. BURGER, *Z. anal. Chem.* 204 (1964) 265.

Diese lassen bereits eine Abhängigkeit im Verhalten des Systems von der C-Arylsubstitution erkennen und weisen in einigen Fällen sogar die Unterscheidbarkeit R-, R'- bzw. R'', R''-substituierter Triaryltetrazoliumsalze aus.

Tabelle 2. Zersetzungsspannungen in R,R'- bzw. R,R''-Stellung identisch substituierter Tetrazoliumperchlorate

R =	R' =	R'' =	ϵ_Z (mV)
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	467
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	464
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	383
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	372

Durch IR-Messungen¹⁴ konnte schließlich mit dem Nachweis des Vorliegens zweifelsfrei zuzuordnender C=N- und C-N-Schwingungen ein erster Beweis für das Vorliegen einer definierten Struktur entsprechend **1a** erhalten werden. Dabei wurde aus Änderungen der C=N-Frequenz eine Änderung der Ringparameter des heterozyklischen Systems in Abhängigkeit von der jeweiligen C-Arylsubstitution abgeleitet, die auch bei späteren Untersuchungen experimentell bestätigt werden konnte^{15, 16}. Sowohl hier wie bei der Gesamtanalyse

Tabelle 3. Abhängigkeit der Lage der CN-Schwingungen von der C-Arylsubstitution bei Triaryltetrazoliumperchloraten

R =	R' =	R'' =	C ³ =N ¹	C ⁵ -N ⁴
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	1544 cm ⁻¹	1146 cm ⁻¹
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	1544	1145
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	1530	1149
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	1527	1145

aller uns vorliegenden Spektren¹⁷ war der Einfluß einer Substitution in logischen Frequenzverschiebungen charakteristischer Banden erkennbar.

Interessant war schließlich der präparative Befund, daß Triaryltetrazoliumperchlorate in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten werden konnten¹⁸, wie aus den angeführten Beispielen ersehen werden kann. In dem uns bei der weiteren Bearbeitung dieses Befunds gelungenen Nachweis von Stereoisomeren bei Tetrazoliumsalzen kann der eindeutigste Beweis für das Vorliegen einer definierten Struktur entsprechend der Formulierung **1a** erblickt werden.

Hier konnte aus differentialkalorimetrischen Messungen, bei denen Veränderungen der Substanz nach jeder beobachteten Phasenumwandlung IR- und röntgenanalytisch verfolgt wurden^{19, 20}, abgeleitet werden, daß der C-Arylrest keine ebene Anordnung aufweist, sondern zwei aus der Molekülebene herausgedrehte Lagen einnehmen kann. Insgesamt konnten Anhaltspunkte für die Existenz von dreien der vier nachstehend skizzierten Stereoisomeren gefunden werden¹⁵. Die Möglichkeit einer thermischen Isomerisierung konnte auch aus Heizküvettenmessungen heraus bestätigt werden. Mit dem vorliegenden experimentellen Material war es schließlich möglich, die bei Tetrazoliumsalzen zu beobachtende Verfärbung unter Lichteinfluß als Folge einer Photoisomerisierung, die primär durch einen Lagewechsel des Anions gekennzeichnet ist, zu interpretieren¹⁶. Auch bei diesen Messungen zeigte sich der Einfluß einer Substitution am C-Arylrest deutlich.

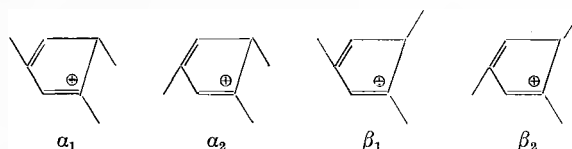


Tabelle 4. Daten präparativ isolierter Modifikationen von Triaryltetrazoliumperchloraten

R =	R' =	R'' =	Schmp.	$\lambda_{\max}$ (CH ₃ OH)	$\epsilon_{\max}$ (CH ₃ OH)
3,4-CH ₂ O ₂ -C ₆ H ₃ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	197-198°	226,5	35 800
				276	22 500
				304	22 500
			123-125°	226,5	30 300
				276	19 350
				304	19 100
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	212-214°	253,5	28 500
			111-113°	253,5	22 450
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	175-177°	254	30 100
			113-115°	254	27 900

¹⁴ C. SCHIELE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 308.

¹⁵ C. SCHIELE, K. HALFAR, G. ARNOLD, H.-P. VOLLMER und A. WILHELM, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 400.

¹⁶ C. SCHIELE, H.-P. VOLLMER und G. ARNOLD, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 409.

¹⁷ G. ARNOLD und C. SCHIELE, *Spectrochim. Acta*, in Vorbereitung.

¹⁸ C. SCHIELE, *Liebigs Ann. Chem.* 689 (1965) 197.

¹⁹ C. SCHIELE, H.-P. VOLLMER und G. ARNOLD, *Z. anal. Chem.* 221 (1966) 402.

²⁰ H.-P. VOLLMER, K. HALFAR und C. SCHIELE, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 905.

C. Formazane und Formazannickelkomplexe

Tetrazoliumsalze der Struktur 1a gehen bei der Reduktion nach JERCHEL *et al.*¹¹ in Triarylformazane der Struktur 2a über. Bei der Aufnahme der UV/VIS-Absorptionsspektren R- bzw. R',R''-substituierter Triarylformazane konnte nun eine Abhängigkeit der Lage der langwelligsten Bande von der C-Arylsubstitution beobachtet werden, während eine zusätzliche R''-Substitution kaum einen Einfluß auf deren Lage bemerken ließ;

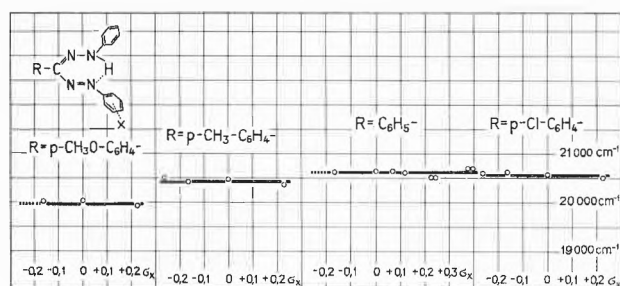


Abb. 1. Lage der langwelligsten Bande verschieden substituierter Triarylformazane

die Aufnahme der Absorptionsspektren in stark saurer Lösung führt jedoch für den vor dem Aufbrechen der Brückenbildung gebildeten metastabilen Übergangskomplex, der nur kurze Zeit beständig ist, zu einer von der C-Arylsubstitution offensichtlich nicht (oder nicht mehr nachweisbar) beeinflussten Farbvertiefung¹⁴, die als Folge einer mit einer Planarisierung des Moleküls konform gehenden Hybridisierung der Molekel in Analogie zur Formulierung 2c verstanden werden muß. Für alle untersuchten C-arylsubstituierten Triarylformazane wird dabei das Maximum der langwelligsten Bande auf 19000 cm⁻¹ verschoben; die durch eine zusätzliche R''-Substitution induzierte Elektronendichteänderung in der hybridisierten N...H...N-Bindung führt bei diesem Übergangskomplex zu einer starken Beeinflussung der Lage dieser Bande. Dabei läßt sich eine mit den Elektronendonatoreigenschaften des Substituenten am C-Arylrest offensichtlich zunehmende Lebensdauer des Komplexes beobachten. Aus den Ergebnissen dieser Messungen kann bereits abgeleitet werden, daß im Grundzustand lediglich der C-Arylsubstituent die strukturellen Parameter des Systems, der für sein Verhalten maßgebend sind, bestimmt.

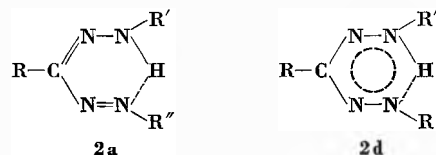
Für die für Formazane charakteristische NH-Schwingung wird nun von FOFFANI *et al.*⁷ angegeben, daß sie als Bande mittlerer Intensität bei «gelben» Formazanen in Lösung um 3300 bis 3350 cm⁻¹, im Festkörper etwa 100 cm⁻¹ langwellig verschoben zu beobachten sei. Bezüglich der «roten» Formazane wird von diesen Autoren vermutet, daß die NH-Schwingung durch die CH-Banden um 3000 cm⁻¹ überdeckt wird. Mit der Untersuchung einiger «roter» Triarylformazane konnten wir die NH-Schwingung in diesem Bereich durch Heizkvet-

tenmessungen eindeutig festlegen. Interessant erscheint bereits hier die Beobachtung von FOFFANI⁷, daß sich bei den «roten» brückengebundenen Formazanen auch eine Frequenzverschiebung anderer charakteristischer Banden im Vergleich zu denen der «gelben» Formazane bemerkbar macht. Aus unseren IR-spektroskopischen Messungen^{14, 17, 21} ist zu entnehmen, daß Triarylformazane zwar im Vergleich zu Triaryltetrazoliumsalzen eine deutlich erkennbare Verschiebung der CN-Frequenzen aufweisen, trotz der aus dieser Verschiebung ableitbaren Verwischung des Charakters der vorher exakt definierten CN-Bindungen im Sinne einer gewissen Bindungshomogenisierung jedoch die Asymmetrie im Molekülteil N²-C³-N⁴ immer noch klar nachzuweisen ist. In Übereinstimmung mit diesen Befunden geht auch aus der Analyse substituentenbedingter Frequenzverschiebungen anderer charakteristischer Banden¹⁷ hervor, daß Triarylformazane auf Grund der nachgewiesenen Bindungsasymmetrie nicht als Hybride der Strukturen 2a und 2b entsprechend der Formulierung 2c angesehen werden können, sondern das Verhalten des Systems in Abhängigkeit von den durch den Substituenten induzierten Elektronendichteänderungen dem eines Hybrids der durch 2a und 2d beschriebenen Strukturen entspricht.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Lage charakteristischer IR-Frequenzen von der C-Arylsubstitution bei Triarylformazanen

R =	R' =	R'' =	N ⁵ -H	C ³ =N ⁴	C ³ -N ²
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	3029	1510	1226
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	3030	1511	1232
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	3030	1511	1233
p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	3036	1509	1236

Da die nachgewiesene Asymmetrie im Molekülteil N²-C³-N⁴ eine definierte NH-Bindung fordert, entfallen somit die aus der hybriden Struktur 2c ableitbaren Argumente für eine Nichtunterscheidbarkeit R'- bzw. R''-substituierter Triarylformazane, und es bestand genügend Anlaß, die bisherigen Befunde^{2, 3, 22} an einer Reihe ausgesuchter Verbindungen noch einmal zu überprüfen.



Von HUNTER und ROBERTS² wurde nun als Beweis für die Nichtunterscheidbarkeit R'- und R''-substituierter isomerer Formazane auch die Nichtunterscheidbarkeit ihrer Nickelkomplexe herangezogen. Neben identischen Schmelzpunkten für die beiden Isomeren eines solchen

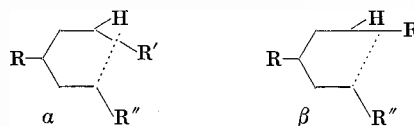
²¹ C. SCHIELE und G. ARNOLD, *Tetrahedron Letters* 34 (1966) 4103.

²² H. V. PECHMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 27 (1894) 1679.

Paars wurden auch identische Schmelzpunkte für die beiden Nickelkomplexe gefunden. Nach KUHN und JERCHEL³ weisen die Debye-Scherrer-Diagramme der beiden Isomeren eines solchen Paares ebenfalls deren Identität aus.

Mit unserem jetzigen Wissen können wir diese Befunde verstehen, da wir wiederum die für das Verhalten des Gesamtsystems charakteristische Abhängigkeit von der Natur des Substituenten auch bezüglich der Unterscheidbarkeit solcher Isomerenpaare und ihrer Nickelkomplexe fanden. Diese bestätigen gleichzeitig ein von uns aufgestelltes Modell zur Struktur von Formazanen²³, das der Analyse vorliegender Spektren und Debye-Scherrer-Aufnahmen zufolge so aussieht, daß C-Arylrest R und «quasiaromatischer» Heterozyklus annähernd koplanar angeordnet sind und sowohl die je nach Substitution am C-Arylrest mehr oder weniger gespannte Wasserstoffbrücke wie auch die Arylreste in R'- und R''-Stellung keine koplanare Anordnung bei Raumtemperatur aufweisen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen an einigen Isomerenpaaren sind im folgenden zusammengefaßt.

ten aus unseren Untersuchungen heraus auch erhalten werden^{24, 17}.



Mit dem nun aus unseren Untersuchungen heraus für Triarylformazane gesicherten Nachweis einer bezüglich der Lage des Wasserstoffatoms definierten, durch 2a und 2d beschriebenen hybriden Struktur wird gleichzeitig auch die bereits bei KUHN und WEITZ⁹ empfundene Schwierigkeit verständlich, stereoisomere Triarylformazane aus dieser Reihe, deren Struktur eher 2d entspricht und die durch eine aus der substituentenbedingten Planarisierung resultierende weitgehende Bindungshomogenisierung bereits eine starke «Aromatisierung» aufweisen, noch präparativ trennen zu können.

Im folgenden soll zunächst versucht werden, die aus unseren Messungen erhaltenen Hinweise auf das Verhalten des Systems zur Interpretation der oft nicht ganz logisch erscheinenden experimentellen Befunde heran-

Tabelle 6. Untersuchungen an Isomerenpaaren identisch substituierter Formazane

R =	R' =	R'' =	Formazane			Debye-Scherrer-Diagramme	Nickelkomplexe		
			N ⁵ -H	C ³ =N ⁴	C ³ -N ²		C ³ ...N	Debye-Scherrer-Diagramme	Schmp.
C ₆ H ₅ -	p-Br-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	-	-	-	-	-	-	278° ²
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	p-Br-C ₆ H ₄ -	-	-	-	-	-	-	278° ²
n-Undecyl-	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	-	-	-	identisch ³	-	-	-
n-Undecyl-	C ₆ H ₅ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-	-	-	-	-	-	-
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	3033	1510	1233	identisch	1274	-	292-293°
C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	-	1510	1234	-	1276	-	292°
p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	3028	1508	1236	identisch	1275	identisch	320-321°
p-Cl-C ₆ H ₄ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	-	1512	1233	-	1275	-	320°
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	3026	1513	1229	identisch	1279	differierend	315-316°
C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	3027	1514	1235	-	1279	-	> 340°
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	3026	1511	1230	kristallisiert identisch	1279	-	298-299°
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	3023	1511	1227	gefällt nicht identisch	1279	-	312-313°

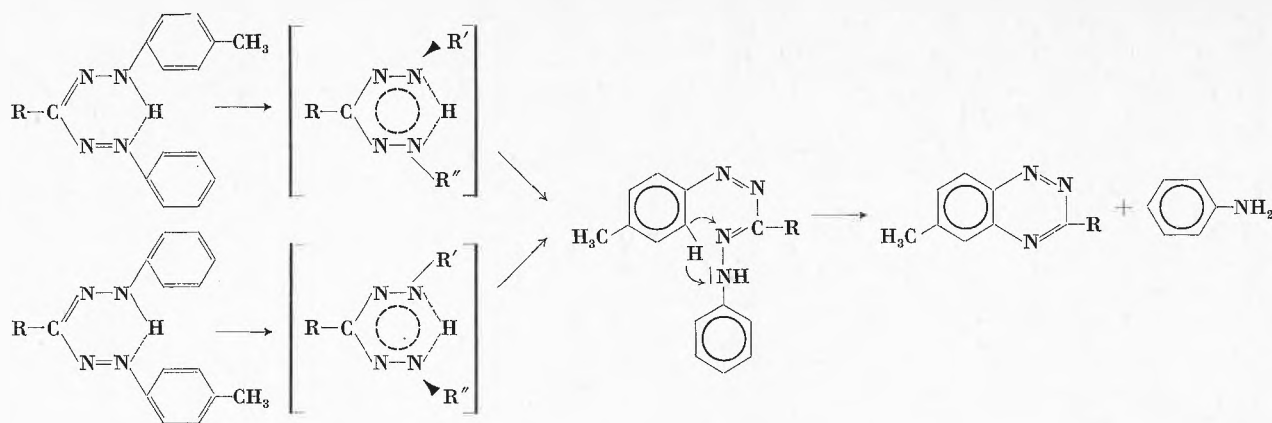
Interessant erscheint hierbei vor allem, daß aus einer Elektronendonatorsubstitution tatsächlich eine Unterscheidbarkeit R'- bzw. R''-substituierter Triarylformazane resultieren kann. Ist nun die für Triarylformazane vorgeschlagene Formulierung richtig, so muß in Analogie zu dem bei Tetrazoliumsalzen beobachteten Vorliegen verschiedener stereoisomerer Formen auch bei Formazanen die Möglichkeit einer unterschiedlichen Anordnung des Arylrestes in R'-Stellung gegeben sein. - Hinweise für einen zumindest partiellen Übergang des normalerweise als stabil anzusehenden α -Isomers in das seiner Konfiguration nach metastabile β -Isomer konn-

zuziehen. So läßt sich das durch VON PECHMANN²² beschriebene Verhalten von Isomerenpaaren, die einen p-Tolylrest in R'- bzw. R''-Stellung aufweisen und dasselbe Umlagerungsprodukt in stark saurer Lösung liefern, aus unseren Untersuchungen heraus recht einfach interpretieren.

Ihnen zufolge wird das Verhalten des in stark saurer Lösung entstehenden hybridisierten Komplexes durch den R''-Substituenten stark beeinflusst. Die aus einer substituentenbedingten Elektronendichteververschiebung resultierende Asymmetrie in der Ladungsdichteverteilung des Komplexes macht es wiederum plausibel, daß

²³ C. SCHIELE, Z. Naturforsch. 21b (1966) 290.

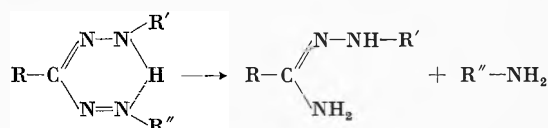
²⁴ C. SCHIELE, K. HALFAR und G. ARNOLD, Tetrahedron 23 (1967) 2693.



in beiden Fällen ein identisches Reaktionsprodukt resultieren muß. Ein solcher Reaktionsablauf läßt sich auch aus anderen Arbeiten²⁵⁻²⁸ entnehmen; in allen diesen Fällen ist die Natur des Folgeproduktes offensichtlich durch den Einfluß des Substituenten in R'- bzw. R''-Stellung auf den Übergangskomplex bedingt.

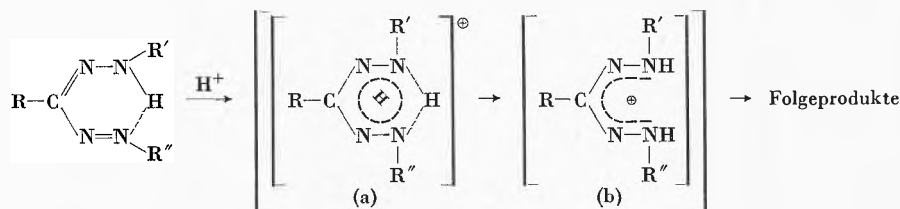
Durch die neu gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten des Systems können ferner sowohl das von FICHTER und SCHIESS²⁹ beschriebene und von NINEHAM¹ als atypisch betrachtete Verhalten solcher Isomeren wie auch das von PARKES und ALDIS²⁷ beobachtete Verhalten von Triarylformazanen mit einem C-2,4-Dinitrophenylrest vernünftig interpretiert werden.

Während nun bei Formazanen ein Ersatz des Wasserstoffatoms zu eindeutigen Abbauprodukten^{22, 30, 31} führt, scheint der reduktive Abbau der brückengebundenen Molekel bei der über die Hydrazidine verlaufenden Amidrazonbildung, die nach nachstehendem Schema

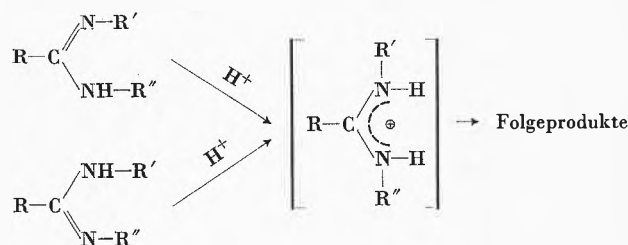


verlaufen sollte, nicht klar definierte Spaltprodukte zu liefern³². PÜTTER³³ faßt zusammen, daß die Reduktion von Tetrazoliumsalzen unter energischeren Bedingungen über das Formazan hinaus leicht zu Hydraziden bei

C-Alkyltetrazoliumsalzen und Amidrazonen bei C-Aryltetrazoliumsalzen führt. Auf welcher Stufe dabei die Reduktion stehen bleibt, hängt demnach wesentlich von der Art des Restes am heterozyklischen C-Atom ab. Auch hier geben die von uns durchgeführten Untersuchungen Hinweise auf den Reaktionsablauf. Formuliert man zur Interpretation der Angaben von RIED³², den in saurer Lösung ablaufenden Angriff auf die Formazanmolekel wie folgt



so geht sowohl aus der Formulierung (a) wie auch der Formulierung (b) des Übergangskomplexes hervor, daß der Substituent des R'- bzw. R''-Arylrestes zwar den Reaktionsablauf beeinflusst; angesichts der hybriden Struktur sowohl von (a) wie auch von (b) jedoch in keinem Falle ein einheitliches Reduktionsprodukt zu erwarten ist. Hierbei ergibt sich eine deutliche Korrelation zu der bereits durch VON PECHMANN³⁴ beschriebene Beobachtung, daß isomere Amidine bei der Säurespaltung kein eindeutiges Spaltungsprodukt liefern; die Reaktion dabei ist analog zu formulieren:



Eine genaue Aussage darüber, ob bzw. wann nun der Übergangskomplex die Struktur (a) oder die Struktur (b) besitzt, muß reaktionskinetischen Untersuchungen vor-

²⁵ E. BAMBERGER und P. DE GRUYTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 2385, 2783.

²⁶ E. BAMBERGER und H. WITTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 2786.

²⁷ G. D. PARKES und B. C. ALDIS, *J. Chem. Soc. (London)* 1938, 1841.

²⁸ E. BAMBERGER und J. LORENZEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25 (1892) 3539.

²⁹ F. R. FICHTER und E. SCHIESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 33 (1900) 752.

³⁰ M. BUSCH und R. FREY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 36 (1903) 1362.

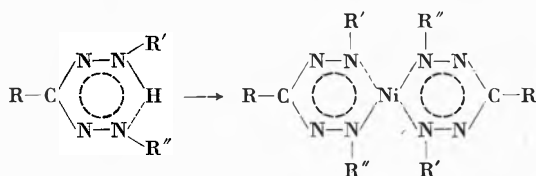
³¹ M. RAGNO und A. BELLOMO, *Gazz. Chim. Ital.* 78 (1948) 45.

³² W. RIED, *Angew. Chem.* 64 (1952) 393.

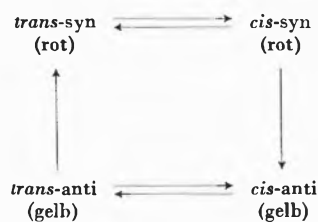
³³ R. PÜTTER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band X/3, Stuttgart 1965, S. 673, 689.

³⁴ H. V. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 1699.

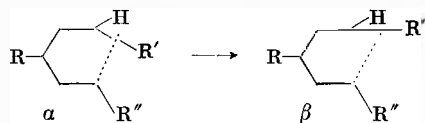
behalten bleiben; vorhersagen läßt sich jedoch auf jeden Fall ein starker Einfluß des Restes am C-Atom oder im Falle einer C-Arylrestes, des Substituenten, auf das Ergebnis solcher Untersuchungen. Bezüglich des Ablaufes solcher Abbaureaktionen an Formazanen ist jedoch bereits in frühester Zeit festgestellt worden³⁵, daß der Primärangriff auf die Molekel an der Azogruppierung erfolgt und die bei Tetrazoliumsalzen und Formazanen nachgewiesene Doppelbindung im Molekülteil $N=C-N$ dabei zunächst erhalten bleibt. Vor diesem Hintergrund erscheinen nun auch die von uns aus spektroskopischen Messungen¹⁷ abgeleiteten Änderungen der Bindungsverhältnisse im Molekül beim Übergang von Formazanen zu deren Nickelkomplexen verständlich²⁴, da den bisherigen Befunden nach ein Angriff auf die Molekel immer an dem den R'' -Rest tragenden N' -Atom abgeleitet werden konnte.



Mit den von uns erhaltenen Anhaltspunkten für das Vorliegen Stereoisomerer bei brückengebundenen Triarylformazanen²⁴ läßt sich jetzt auch die Interpretation der von der KUHNschen Schule^{9, 36} beschriebenen Photoreaktion des Triphenylformazans in Übereinstimmung mit dem von uns auf Grund unserer Beobachtungen aufgestellten Strukturmodell bringen. Demnach wäre der erste Teilschritt in diesem Zyklus der Übergang des α -Isomeren in das offensichtlich metastabile β -Isomer,



bei dessen unter einer gewissen Spannung befindlichen Konfiguration es nicht weiter erstaunlich erscheint, daß eine weitere Energiezufuhr zu einem Aufbruch der Brückenbindung führt.



Daß über die erwähnten Parallelen im Verhalten von Triaryltetrazoliumsalzen und Triarylformazanen hinaus weitere Gesetzmäßigkeiten bei den hier untersuchten Tetraazverbindungen zu finden sind, kann aus der Auswertung unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommener UV/VIS- und IR-Spektren^{3, 14, 17, 24, 37, 39} ersehen werden, denen zufolge sich die Lage der langwelligsten Absorptionsbande und der IR-Frequenzen des Molekülteiles $N=C-N$ wie folgt ändern:

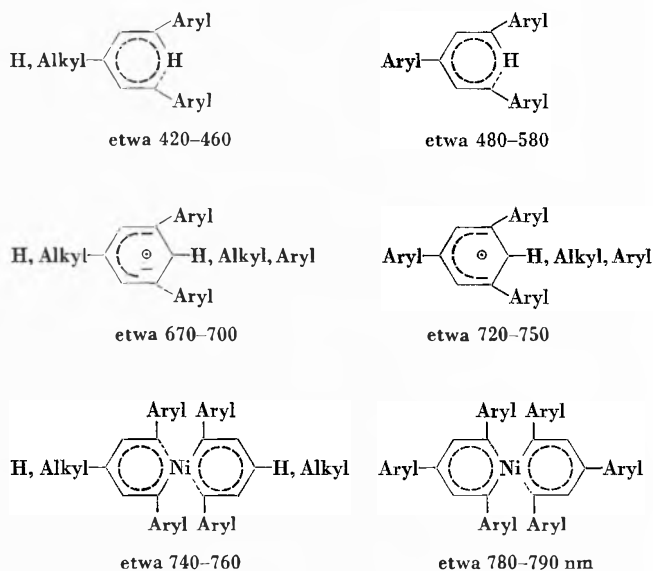


Abb. 2. Gang der langwelligsten Bande bei Tetraazverbindungen

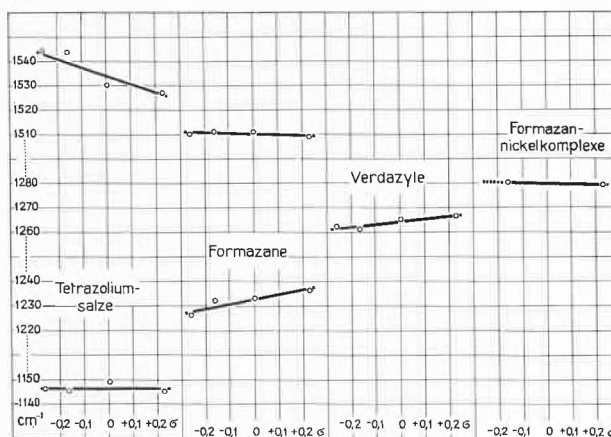


Abb. 3. Lage der CN-Frequenzen C-arylsubstituierter Tetraazverbindungen

³⁵ H. V. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25 (1892) 3175.

³⁶ I. HAUSER, D. JERHEL und R. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 82 (1949) 195, 515.

³⁷ R. WIZINGER und H. HERZOG, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 531.

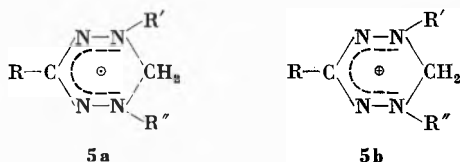
³⁸ R. KUHN und H. TRISCHMANN, *Mh. Chem.* 95 (1964) 457.

³⁹ B. HIRSCH und E. A. JAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 99.

Am augenscheinlichsten läßt sich dabei die von den Tetrazoliumsalzen über die Formazane und Verdazyle zu den Formazannickelkomplexen hin zunehmende Bindungshomogenisierung am Gang der C-N-Valenzschwingung verfolgen.

D. Verdazyle

Auch bei den erst in jüngster Zeit durch KUHN und TRISCHMANN^{40, 38} beschriebenen Verdazylen **5a** läßt sich die bei Formazanen gefundene Abhängigkeit im Verhal-



ten des Systems von der C-Arylsubstitution noch nachweisen^{41, 21}, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersehen werden kann.

Tabelle 7. Abhängigkeit der Lage charakteristischer IR-Frequenzen von der C-Arylsubstitution bei Triarylverdazylen

R =	R' =	R'' =	C ³ —N	C ⁶ —H
<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	1262	1445
<i>p</i> -CH ₃ —C ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	1261	1447
C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	1265	1448
<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	1266	1449

Die bereits bei Formazanen in stark saurer Lösung beobachtete Abhängigkeit der Lebensdauer des kationischen Übergangskomplexes von der Art des C³-Arylsubstituenten ist auch beim Kation **5b** festzustellen. Wie bei Formazanen lassen sich schließlich auch bei Verdazylen aus den Ergebnissen der bei uns durchgeführten Messungen durch den C³-Arylsubstituenten induzierte Änderungen der strukturellen Parameter des Systems ableiten²¹.

⁴⁰ R. KUHN und H. TRISCHMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 294.

⁴¹ C. SCHIELE, K. HALFAR und G. ARNOLD, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 105.

E. Zusammenfassung

Durch systematische Synthese von Triaryltetrazoliumsalzen, Triarylformazanen und deren Nickelkomplexen wie auch von Triarylverdazylen und Vergleich unserer Untersuchungsergebnisse mit der vorliegenden Literatur konnte ein für Tetraazaverbindungen aus dieser Reihe offensichtlich charakteristisches Verhalten festgestellt werden, das durch den starken Einfluß vornehmlich des C-Arylsubstituenten auf das System bedingt ist. Eine indirekte Bestätigung unserer Befunde kann dabei aus einer neueren Arbeit von BAYER und HÄFELINGER⁴² entnommen werden, da sich auch aus der darin enthaltenen korrigierten Beziehung zwischen Bindungsabstand und Wellenzahl der entsprechenden IR-Valenzschwingungen⁴³ die von uns abgeleitete Homogenisierung der Einzelbindungen im Molekülteil N=C—N beim Übergang von den Tetrazoliumsalzen zu den Formazannickelkomplexen entnehmen läßt. Für die C³—N-Bindung ergibt sich daraus eine in der angegebenen Reihenfolge zunehmende π -Bindungsordnung; die bei den einzelnen Tetraazaverbindungen ableitbare unterschiedliche Differenz in den Bindungsordnungen der C³=N- und C³—N-Bindungen macht auch die beobachtete unterschiedliche Stabilisierung der kationischen Formen durch Elektronendonatorsubstituenten am C-Arylrest verständlich. Betrachtet man schließlich das in brückengebundenen Formazanen vorliegende System als « π -Mangelaromaten», so sollte unseren Befunden nach dessen «aromatischer» Charakter und damit die Stabilität seines Kations im wesentlichen vom erreichten Grad der Hybridisierung im Molekülteil N=C—N abhängen, der von der Art des Substituenten am C-Arylrest bestimmt wird. Daß eine solche hochgradige Hybridisierung auch durch symmetrisch angeordnete starke Elektronendonatorsysteme in R'- und R''-Stellung erreicht werden kann, geht aus einer jüngst veröffentlichten Arbeit⁴⁴ deutlich hervor.

Nachtrag bei der Korrektur: Die von uns aus unseren Untersuchungen gezogenen Schlüsse sind mittlerweile auch durch eine röntgenanalytische Arbeit von DALE⁴⁵ bestätigt worden.

⁴² E. BAYER und G. HÄFELINGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 99 (1966) 1689.

⁴³ E. M. LAYTON, R. D. CROSS und V. A. FASSEL, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 135.

⁴⁴ N. P. BEDNYAGINA und Y. A. RYBAKOVA, *Khim. Geterosikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR* 1966, 283, cf. *Chem. Abstr.* 65 (1966) 2246.

⁴⁵ D. DALE, *J. Chem. Soc. (London)* 1967 A, 278.

Differentialthermoanalyse, Auswertung und Problematik*

Von A. GÄUMANN und J. OSWALD

Institut für technische Physik der ETH, Zürich

Summary

After a short description of the differential thermal analysis (DTA), the evaluation of melting temperatures, phase transitions or other thermal effects is given for both possibilities of measurement, i.e. position of the thermocouple in/or outside the sample. Then the peak area is discussed as a function of the weight of the sample holder, the mass of the material investigated and the temperature at which the measured thermal effect occurs. The determination of phase diagrams, of the eutectic concentration and of the solubility limit is shown as an example of the applications of the DTA-technique. Finally the form of the general DTA-curve (base line shift, slope of the peak and «inversion wave» at the change from heating to cooling and viceversa) is described in detail, and its relation to the heat capacity, the thermal conductivity of both, sample and reference, and their change during the measurements is discussed.

Zweifellos gehört die Differentialthermoanalyse (DTA) zu den genauesten Meßmethoden für thermische Effekte. Im Prinzip werden dabei eine bekannte Substanz (Bezugs- oder Eichsubstanz) und eine Probe völlig gleich aufgeheizt oder abgekühlt. Registriert wird die Ofentemperatur und die Differenzthermospannung zwischen Probe und Bezugssubstanz. Die entsprechenden Thermoelemente sind gegeneinandergeschaltet, die Bezugssubstanz wirkt als automatisches Kompensationselement. Jede Abweichung der Temperaturdifferenz von Null führt zu einem Ausschlag der Differenzkurve und entspricht einem wärmeliefernden oder wärmeverbrauchenden Vorgang in der Probe.

Eine DTA-Anlage besteht aus drei Hauptteilen:

1. Dem elektronischen Meß- und Registrierteil. Da die Differenzthermospannung unabhängig von der Meßtemperatur immer gleiche Größenordnung aufweist (0,05 bis 0,1 mV), kann sie sehr hoch verstärkt werden.
2. Dem Ofen inklusive Temperatursteuerung. Ein DTA-Ofen soll ein völlig homogenes Temperaturfeld um die beiden Substanzproben, streng lineare Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit in mehreren Stufen und ein automatisches Temperaturprogramm gewährleisten. Die Abkühlgeschwindigkeit ist dabei durch die Ofen-trägheit begrenzt.
3. Dem Meßkopf inkl. Probehalterung und Temperaturmeßpunkt. Die Meßkopfkonstruktion läßt sich weitgehend dem Problem anpassen. Dies führt allerdings dazu, daß Messungen verschiedener Autoren oft kaum miteinander verglichen werden können.

Grundsätzlich sind zwei Möglichkeiten gegeben:

- a) Temperaturmessung im Probezentrum. Im allgemeinen wird mit drei Thermoelementen gearbeitet: zwei fest gegeneinander geschaltet in Bezugssubstanz und Probe zur Differenzmessung, ein drittes unabhängig zur Temperaturregistrierung.
- b) Temperaturmessung außen wie in dem von uns entwickelten Ampullenmeßkopf, mit nur zwei Thermoelementen, die alternierend DT-T-DT-T messen¹.

Dieser Meßkopf wurde speziell zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen mehrkomponentiger Systeme zersetzlicher oder leichtflüchtiger Substanzen gebaut. Die Proben kommen in zugeschmolzenen Ampullen zur Messung.

Betrachtet man die Differenzkurve und ihre Auswertung genauer, so stellt man fest, daß die Genauigkeit und die Vielseitigkeit der Differentialthermoanalyse oft mit Interpretationsunsicherheiten und Nebeneffekten bezahlt werden müssen.

Als erstes ermöglicht uns die DTA die Messung der Reaktionstemperatur, beispielsweise eine genaue Schmelzpunktbestimmung. Sie ergibt sich aus der Korrelation der DT/T-Kurven (Abb. 1).

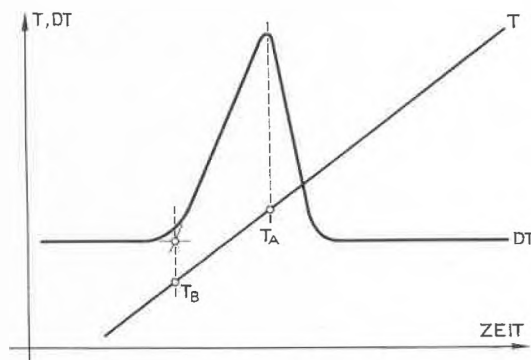


Abb. 1

Handelt es sich um Stoffe mit relativ schlechter Wärmeleitung und bedenken wir, daß ein Wärmeaustausch nur vom Proberand her stattfinden kann (die Wärmeleitung durch die Thermoelemente bei Innenmessung ist vernachlässigt), dann ergibt sich das Folgende:

In der Probe (auch in der Bezugssubstanz) baut sich ein durch die Wärmeleitung der Stoffe gegebenes Temperaturgefälle auf. Bei Innenmessung weist die Meß-

* Eingegangen am 15. Februar 1967.

¹ A. GÄUMANN, *Chimia* 20 (1966) 82.

stelle somit eine andere Temperatur auf (Punkt *M*, Abb. 2) als die Probeoberfläche.

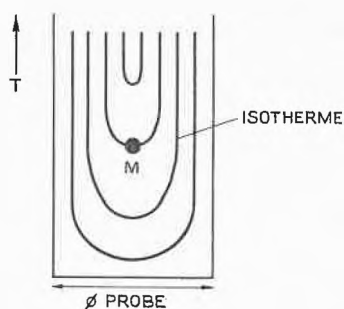


Abb. 2

Der DT-Ausschlag wird dann am größten sein, wenn sich die Wärmereaktion direkt an der Meßstelle abspielt, die Reaktionstemperatur entspricht angenähert der Temperatur der Peakspitze (T_A , Abb. 1).

Fehler können bei Innenmessung auf drei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Ist das DT-Element gleichzeitig T-Meßstelle (2-Elementen-Schaltung), ergibt eine asymmetrische Lage des Meßpunktes in der Probe verzerrte Ausschläge.
2. Wird mit einem dritten, unabhängigen Element zur Temperaturmessung gearbeitet, ist dessen relative Lage zur DT-Meßstelle maßgebend. Die Korrelation DT/T kann parallel verschoben werden.
3. Ist das T-Element in der Bezugssubstanz, kann zusätzlich ein Fehler, bedingt durch den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit zwischen Probe und Bezugssubstanz, auftreten. Dies ist u. a. ein Grund zur Vorschrift, daß die Bezugssubstanz in ihren thermischen Eigenschaften möglichst der Probe angepaßt sein soll.

Bei Messungen mit Außenelementen und der von uns verwendeten 2-Elementen-Schaltung liegt die T/DT-Korrelation völlig anders. Unabhängig von der thermischen Leitfähigkeit der Probe wird immer die Außentemperatur, also der Beginn der Wärmeaktion, gemessen. Der Ausschlagsbeginn entspricht daher der Reaktionstemperatur, die Peakspitze eher dem Reaktionsende (T_B in Abb. 1).

Bei praktischen Messungen zeigen die beiden Meßpunktslagen einen typischen Unterschied. Bei Innenmessung ist die Reaktionstemperatur, besser die Ausschlagsspitzentemperatur, stark von der Heizgeschwindigkeit abhängig, bei Außenmessung dagegen weitgehend unabhängig von der Heizgeschwindigkeit, da hier die Wärmeleiteigenschaften der Substanz nicht einbezogen sind.

Bei beiden Meßanordnungen wurde die Ausschlagsspitze erwähnt, bei Innenmessung als ungefähr parallel zur Reaktionstemperatur, bei Außenmessung eher als Zeitpunkt des Reaktionsendes. Wir müssen uns jedoch klar sein, daß physikalisch die Ausschlagsspitze nichts

anderes bedeutet, als daß hier Reaktionswärme = abgeführte Wärme ist. Das bedeutet aber, daß zu diesem Zeitpunkt die Wärmereaktion noch nicht vollständig sein kann, und das wiederum führt zu einem der heikelsten Probleme bei der Flächenauswertung von DTA-Ausschlägen².

Die DTA-Fläche muß irgendwie proportional der umgesetzten Wärmemenge sein. Bei bekannter Einwaage sollten sich daher DT-Messungen zur Bestimmung von Wärmetönungen, z. B. der molaren Umwandlungswärme usw., eignen. Die Differentialthermoanalyse wird dadurch zu einer kalorimetrischen Meßmethode.

Daß dies nicht einfach mit einem festen, an Eichsubstanzen bestimmten Faktor (f), nach $DT\text{-Fläche} \cdot f = \text{Wärmemenge}$, möglich ist, geht schon aus der Abhängigkeit der Ausschläge von der Meßstelle hervor. Zudem bedeutet ja die physikalische Definition des Ausschlagspfels nichts anderes, als daß wir nicht genau wissen, wann die Reaktion völlig fertig ist; die Zeitachse ist jedoch eine der Flächendimensionen. Irgendwo zwischen Scheitelpunkt und der $DT = \text{Null-Linie}$, z. B. im Zeitpunkt *C* (Abb. 3), ist die Phasenumwandlung vollständig.

Üblich sind heute zwei Flächenauswertverfahren: A -Fläche oder volle Ausschlagsfläche ($A + B$ -Fläche, Abb. 3).

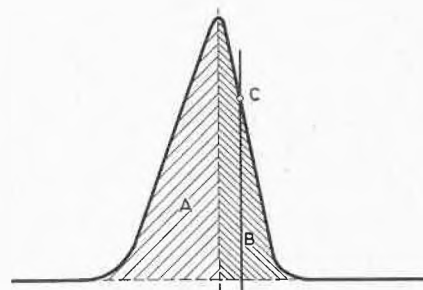


Abb. 3

Bei der genaueren Beurteilung der Ausschlagsfläche muß man zudem bedenken, daß sie sich aus der Differenz zwischen der Temperaturerhöhung der Probe, bedingt durch die Reaktionswärme, und dem Temperaturausgleich mit der Umgebung ergibt (Abb. 4).

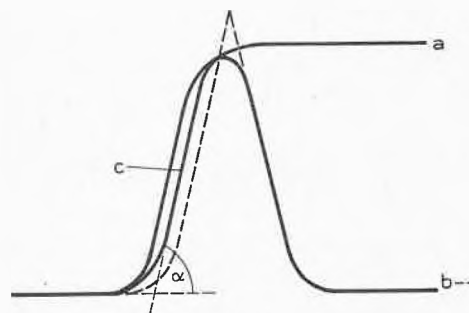


Abb. 4

² M. VOLD, *Anal. Chem.* 21 (Juni 1949).

Ohne jeden Wärmeausgleich müßte eine bleibende DT-Verschiebung auftreten (Kurve a). Der Temperatureausgleich erfolgt allgemein nach einer e -Funktion, ist also stark von der Temperaturdifferenz Probe/Umgebung abhängig (Kurve b). Die Kombination der beiden gegenläufigen Kurven führt zum effektiven DT-Ausschlag (Kurve c).

Die Steilheit der DT-Kurve ohne Temperatureausgleich, damit auch die Steilheit der Anstiegsrampe der effektiven DT-Kurve, ist vorwiegend durch Probegeometrie, Heizgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Substanz bedingt. Probegeometrie und Heizgeschwindigkeit lassen sich leicht konstant halten, die Kurvenform bleibt dann allein durch die thermische Leitfähigkeit der Substanz bestimmt.

Schlecht wärmeleitende Stoffe führen zu flachen Kurven, der Anstiegswinkel wird zu einem Maß der Wärmeleitung der Probe (α , Abb. 4).

Eine nähere Beurteilung der Wirkung einzelner Versuchsparameter auf die DT-Fläche/Wärmemengebeziehung ergibt sich aus einzelnen Meßreihen. (Zur Vereinfachung der Wärmeleitverhältnisse wurden diese Serien nur aus Reinmetallen aufgebaut). Es stellen sich dazu drei Fragen:

1. Welchen Einfluß hat die Wärmekapazität der Probe inklusive Halterung auf die DT-Fläche?

Diese Abhängigkeit spielt u.a. eine maßgebende Rolle bei der Beurteilung der Empfindlichkeit und beim Flächenvergleich von Messungen verschiedener Forscher.

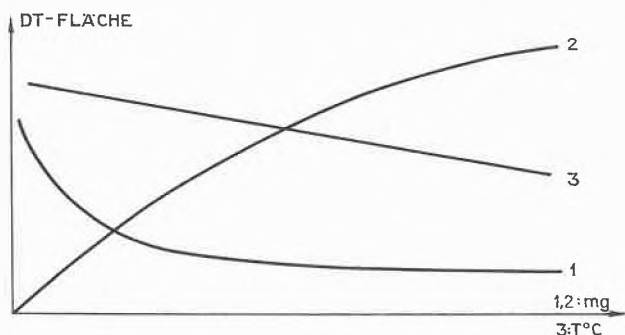


Abb. 5

Generell ergeben derartige Meßreihen: Mit zunehmender Wärmekapazität wird die DT-Fläche pro Reaktionswärmeinhalt kleiner. Kurve 1, Abb. 5, zeigt als Beispiel eine Meßreihe mit völlig identischer Probe, jedoch verschiedenem Gewicht der Halterungshülsen. Aufgetragen sind Fläche gegen mg Hülsengewicht.

2. Welchen Einfluß hat die Reaktionswärme selber auf die Ausschlagsfläche?

Aus diesem Zusammenhang könnte sich z.B. ein Korrekturfaktor bei der Bestimmung einer unbekannten Reaktionswärme herleiten lassen.

Es werden also bei genau derselben Halterung die DT-Flächen derselben Substanz bei verschiedenen Einwaagen verglichen. Im Idealfall sollte eine Verdoppelung der Menge zu einer Verdoppelung der Fläche führen. Die Messungen zeigen:

Die DT-Flächen nehmen nicht proportional zur Reaktionswärme zu. Je größer die Reaktionswärme (Einwaage), um so größer wird die Abweichung. Kurve 2, Abb. 5, zeigt eine derartige Meßreihe (In); aufgetragen sind DT-Fläche gegen mg Einwaage.

3. Welchen Einfluß hat die Reaktionstemperatur auf die Ausschlagsflächen?

Auch hieraus müßte sich ein empirischer Korrekturfaktor zur Reaktionswärmenbestimmung unbekannter Substanzen herleiten lassen.

Bei solchen Messungen werden Peakflächen verschiedener Stoffe verglichen, deren Einwaagen so abgestimmt sind, daß immer dieselbe Reaktionswärme auftritt; alle Flächen müßten im Idealfall gleich groß werden.

Ergebnis: Mit steigender Reaktionstemperatur werden die Flächen kleiner; bei Metallen zeigt sich eine streng geradlinige Abhängigkeit im DT-Flächen/Temperaturdiagramm (Kurve 3, Abb. 5).

Wenn auch die Unsicherheiten der Flächenauswertung selber (Reaktionsende, Meßpunktage) und die verschiedenartige Abhängigkeit der Ausschlagsflächen von einzelnen Versuchsvariablen eine genaue kalorimetrische Auswertung der DTA noch verunmöglichen, so lassen sich doch Flächenvergleiche als Relativgrößen durchaus sinnvoll verwenden¹.

Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen durch DTA ist die Bestimmung der Eutektzusammensetzung und der Eutektgrenze unsicher, begrenzt durch die Meßempfindlichkeit. In Eutektnähe wird der sehr kleine Liquidusausschlag vom großen Eutektpeak überlappt, und umgekehrt ist der Eutektausschlag selber schon vor der Erreichung der Löslichkeitsgrenze nicht mehr feststellbar.

Werden die Probeinwaagen genau standardisiert und auch die übrigen Versuchsgrößen konstant gehalten, dann können die Eutektflächen direkt miteinander verglichen werden. Die Reaktionstemperatur und die Wärmekapazität bleiben praktisch über den ganzen Konzentrationsbereich gleich; Fehler sind also nur durch die relativ schwache Abhängigkeit der Flächen von der Reaktionswärme zu erwarten.

Im Flächen/Konzentrations-Diagramm ergeben sich zwei Gerade. Ihr gemeinsamer Schnittpunkt muß derjenigen Zusammensetzung entsprechen, die den größten Eutektausschlag ergibt: der Eutektzusammensetzung.

Der Schnittpunkt der einzelnen Geraden mit der Flächennull-Linie bedeutet nicht anderes als kein Eutektausschlag und entspricht damit der Löslichkeitsgrenze.

Daß diese Flächenbeziehung tatsächlich befriedigende Resultate ergibt, zeigt das T/C - und das entsprechende F/C -Diagramm des Systemes HgJ_2/AsJ_3 (Abb. 6).

Das Diagramm wurde ausschließlich durch DTA mit unserem Ampullenmeßkopf aufgenommen. Die Total-einwaage der Proben betrug immer 500 mg; die Heizgeschwindigkeit $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

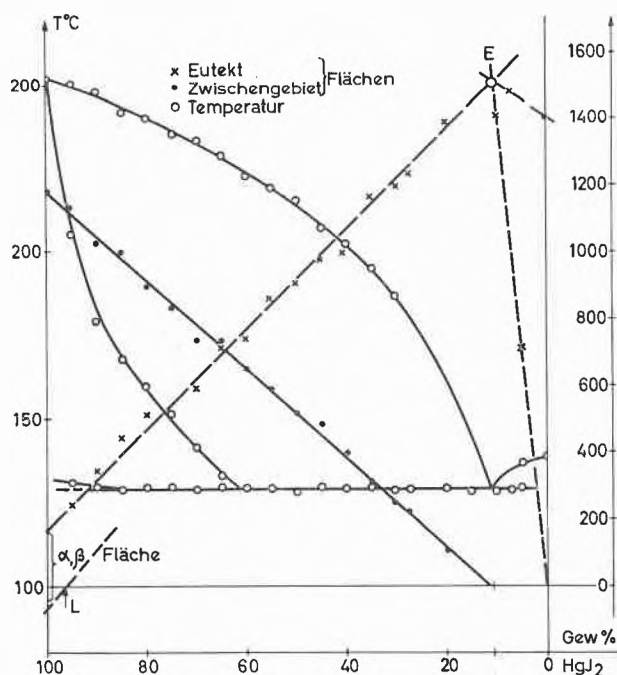


Abb. 6

Die leeren Kreise entsprechen reinen Temperaturmeßpunkten, ihre Verbindungslinien führen zum T/C -Diagramm (Skala links) und ergeben ein einfaches Eutekt-system. Die gestrichelten, durch Kreuze markierten Geraden sind aus den Eutektflächen konstruiert (Flächenskala rechts), ihr Schnittpunkt (E) ergibt im Flächen/Konzentrations-Diagramm die Eutektzusammensetzung.

Die α/β -Umwandlungstemperatur des HgJ_2 liegt einige Grad über der Eutekttemperatur. Die Umwandlungswärme des überschüssigen HgJ_2 ist daher in den Eutektflächen inbegriffen. Die Umwandlungsflächen wurden am sehr ähnlichen System $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ bestimmt. Ihre Subtraktion von der Eutektgeraden führt zum Schnittpunkt L mit der Flächennull-Linie, entsprechend der Löslichkeitsgrenze.

Eingetragen sind als weitere Kontrolle die DT -Flächen des Zwischengebietes Solidus/Liquidus (volle Punkte). Auch sie liegen recht befriedigend auf einer Geraden, die die Schmelzfläche des reinen HgJ_2 mit der Null-Linie bei eutektischer Zusammensetzung verbindet.

Auf der AsJ_3 -Seite schließlich treten der kleinen Temperaturdifferenz zwischen Eutekt und Schmelztemperatur des AsJ_3 wegen Doppelhöcker auf. Ihre Totalfläche entspricht der Summe der Schmelzwärmen von

Eutekt und überschüssigem AsJ_3 und ergibt die Gerade E -Schmelzfläche des AsJ_3 .

In den bisherigen Betrachtungen haben wir uns nur mit der Probesubstanz befaßt. Die für die DTA typische Bezugssubstanz wurde als automatisches Kompensationselement definiert und erwähnt, daß zur Vermeidung von Temperaturfehlern ihre thermischen Eigenschaften der Probe angepaßt sein sollen.

Außer der für den DTA-Ausschlag verantwortlichen Reaktionswärme sind zwei Wärmeeigenschaften der Stoffe sowohl bei der Bezugssubstanz wie bei der Probe wichtig.

1. Die spezifische Wärme oder bei beliebigem Gewicht die Wärmekapazität. Sie ist für die Erwärmung der Proben bei gegebener Reaktionswärme oder Heizleistung maßgebend, also verantwortlich für die Ausschlagshöhe.
2. Die Wärmeleitfähigkeit. Sie beherrscht das Temperaturgefälle innerhalb der Proben und den Temperaturausgleich nach erfolgter Reaktion, ist also ausschlaggebend für die Kurvenform.

In der DTA-Grundlinie steckt nun jederzeit (nicht nur während des Ausschlages) die Differenz dieser Größen zwischen den beiden Stoffen; die Kurve wird daher sowohl von der Probe wie auch von der Bezugssubstanz beeinflusst. Dieser Tatsache wird die schon erwähnte Vorschrift, daß waagrechte, saubere DTA-Null-Linien nur erhalten werden, wenn Probe und Bezugssubstanz in ihren thermischen Eigenschaften weitgehend identisch sind, gerecht.

Überlegen wir, was geschehen muß, wenn diese Vorschrift bewußt mißachtet, wenn also eine Bezugssubstanzmenge gewählt wird, die sich in ihrer Wärmekapazität wesentlich von derjenigen der Probe unterscheidet.

Beiden Ampullen wird anfänglich in derselben Zeit dieselbe Wärmemenge zugeführt oder entzogen (Grundeigenschaft des Ofens). Diejenige Ampulle mit größerer Wärmekapazität wird jedoch beim Aufheizen weniger warm. Es entsteht also zwischen den beiden Ampullen eine Temperaturdifferenz, die mit steigender Temperatur stetig zunimmt und nur teilweise durch den gegenläufigen Temperaturausgleich kompensiert wird. Die DTA-Grundlinie weist eine Drift auf (Abb. 7).

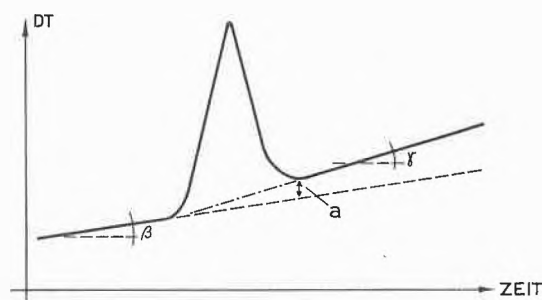


Abb. 7

Diese Null-Liniendrift ist ein Maß für die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Bezugssubstanz. Bei bekannter Wärmekapazität der Referenz kann daher der Driftwinkel (β , γ , Abb. 7) zur Bestimmung der Wärmekapazität der Probe ausgewertet werden.

Drei Punkte müssen allerdings bei der Interpretation der Driftwinkel berücksichtigt werden:

1. Asymmetrisches Ofenfeld, asymmetrische Probelage, ungleiche Wärmeableitung durch Thermoelemente, verschiedene Wärmekapazität der Halterung führen ebenfalls zu einer Null-Linien-Drift. All diese apparativen Fehler müssen durch genaue Justierung eliminiert werden.
2. Die Driftwinkel sind von der Heizgeschwindigkeit abhängig, da diese das Gegenspiel Temperaturdifferenz / Temperaturausgleich wesentlich beeinflusst.
3. Ein mit einem Wärmeumsatz verknüpfter Vorgang verändert im allgemeinen auch die thermischen Stoffeigenschaften. Die Driftwinkel sind daher vor und nach dem DT-Ausschlag nicht identisch (Abb. 7). Bei einem Schmelzvorgang entspricht beispielsweise der Winkel β der Differenz Referenz/Probe_{fest} der Winkel γ der Differenz Referenz/Probe_{flüssig}.

Die Veränderung der thermischen Eigenschaften durch einen Phasenübergang erlaubt die Bestimmung der Wärmekapazitätsänderung durch einen Wärmevergange aus der Driftwinkeldifferenz vor und nach dem DT-Ausschlag. Umgekehrt bedeutet dies jedoch, daß selbst die idealste Bezugssubstanz zu einer Drift führen muß. Sie macht ja selber im kritischen Temperaturgebiet keinen Phasenwechsel durch, kann daher entweder nur vor oder nur nach der Probereaktion mit dieser thermisch identisch sein.

Ein Trost mag sein, daß die Driftwinkel auch bei bewußt großen Kapazitätsdifferenzen zwischen den beiden Proben recht klein sind, und zudem sind auch die Veränderungen der Wärmekapazität bei Feststoffumwandlungen recht klein. Glatte, schöne DTA-Kurven lassen sich daher meist erreichen.

Wir stellen also fest, daß während einer Wärme-reaktion die spezifische Wärme der Substanz ändert, dementsprechend der Driftwinkel $\beta \neq \gamma$ sein muß. Diese Eigenschaftsänderung läuft während der Reaktion proportional zum Umsetzungsgrad, was zu einem stetigen Übergang der β -Neigung in die γ -Neigung führt (— · — - Linie, Abb. 7). Die Folge davon muß sein, daß nach dem Ausschlag nicht nur eine andere Null-Linien-Drift (γ), sondern scheinbar auch eine neue Null-Lage der Differenzlinie auftritt.

In der Tat wird diese Basisverschiebung immer wieder beobachtet (a , Abb. 7). In ihr steckt, genau wie im Driftwinkel, die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Bezugssubstanz. Weil sich jedoch während der Wärmereaktion die Wärmekapazität der Bezugssubstanz nicht ändert, ist die Basisverschiebung

direkt eine Funktion der Wärmekapazitätsänderung der Probe während der Umwandlung und von der Bezugssubstanz weitgehend unabhängig.

Alle bisherigen Überlegungen bezogen sich auf einseitigen Temperaturgang, auf Aufheizen oder Abkühlen. Bei Temperaturumkehr in einem zyklischen Auf ... Ab ... Auf ... -Programm tritt parallel zur Temperaturrichtungsänderung eine Welle in der DT-Grundlinie auf: die Umschaltwelle (Abb. 8).

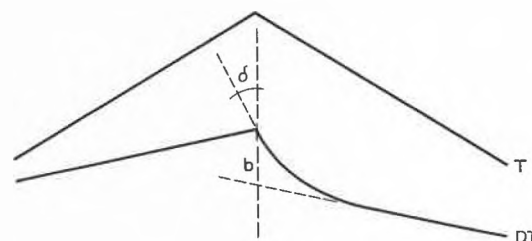


Abb. 8

Auch dieser Effekt ist durch die Wärmekapazitätsdifferenz Probe/Bezugssubstanz bedingt. Die Ampulle mit größerer Wärmekapazität wurde weniger warm beim Aufheizen, jetzt, beim Abkühlen, verzögert die größere Kapazität das Kälterwerden. Dies bedingt nicht nur einen Richtungswechsel der Drift, sondern auch eine doppelte Kompensation der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bezugssubstanz bei Temperaturrichtungswechsel. Bei einer drifffreien DT-Basislinie tritt selbstverständlich keine Umschaltwelle auf. Die Umschaltwellenhöhe (b , Abb. 8) ist also ein weiteres Maß für die Differenz der Wärmekapazitäten Probe/Bezugssubstanz. Bei vollem zyklischem Arbeiten treten zwei Umschaltwellen auf, die obere beim Wechsel Heizen-Kühlen, die untere beim Übergang Kühlen-Heizen. Die beiden Wellen sind nicht identisch, da sie sich auf einen verschiedenen Probezustand beziehen. Die Differenz der beiden Wellenhöhen ist wiederum eine Funktion der Veränderung der Wärmekapazität der Probe beim Phasenwechsel.

Die Umschaltwellen sind nicht symmetrisch. Oben tritt im Umschaltmoment ein scharfer Knick auf, unten dagegen ein langsames Einlaufen (e -Funktion) in die neue Driftrichtung. Im Wellenwinkel δ (Abb. 8) steckt die Wärmeleitfähigkeit der beiden Substanzen. Im Gegensatz allerdings zum Anstiegswinkel (α) des DT-Ausschlages, der, wie bei der Flächenauswertung gezeigt wurde, ein Maß für die thermische Leitfähigkeit der Probe ist, ist der Neigungswinkel der Umschaltwelle durch die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten Probe/Referenz gegeben. Bei der oberen Umschaltwelle wird die thermische Leitfähigkeit der Probe nach der Reaktion, bei der untern Welle vor der Reaktion erfaßt.

Abb. 9 zeigt als Zusammenfassung ein schematisches DTA-Diagramm mit all seinen Auswertmöglichkeiten:

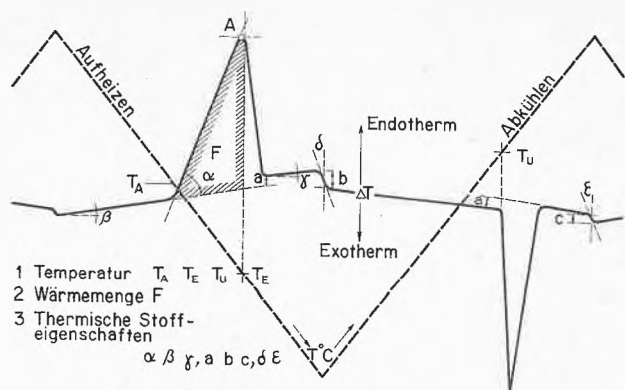


Abb. 9. DTA-Grundkurve

1. **Temperaturauswertung** zur Bestimmung von Reaktionstemperaturen durch die Korrelation DT/T (T_a , T_e , T_u), zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen usw.
2. **Flächenauswertung** zur Bestimmung von Reaktionswärmen oder als Vergleichsgrößen in Versuchsreihen.
3. **Ausschlagwinkel** (α) als Maß für die thermische Leitfähigkeit der Probesubstanz.

4. **Driftwinkel** als Funktion der Wärmekapazität (β, γ).
5. **Basisverschiebung** nach dem DT-Ausschlag (a) als Maß für die Wärmekapazitätsänderung der Probe, bedingt durch ihre Umwandlung.
6. **Umschaltwellenhöhe** (b, c), ebenfalls eine Funktion der Wärmekapazitätsverhältnisse.
7. **Umschaltwellenwinkel** (δ, e), als Maß für die Wärmeleitfähigkeitsverhältnisse.

Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß die Differentialthermoanalyse mehr sein kann als ein hochgezüchtetes Schmelzpunktgerät oder ein noch nicht voll auswertbares Kalorimeter. Sie kann dies sein, wenn wir uns ernsthaft und geduldig mit den einzelnen Problemen befassen, wenn uns eine entsprechende apparative Anpassung gelingt und wenn wir eine einwandfreie mathematische Lösung für die oft sehr komplexe Verknüpfung der einzelnen Versuchsgrößen finden können.

Die vorliegende Arbeit konnte mit Mitteln des Instituts für technische Physik an der ETH, des Schweizerischen Nationalfonds, der Stiftung und des Entwicklungsfonds Seltene Metalle durchgeführt werden.

Zur photochemischen Primärreaktion der Silberphotographie*

Von E. SCHUMACHER

CIBA Photochemie AG, Fribourg

1. Problemstellung

Die Photochemie der Silberhalogenide, die dem Registrierprozeß optischer Information in der Silberphotographie zugrunde liegt, ist in mehrfacher Hinsicht komplizierter als die Photochemie organischer Molekeln:

- Lichtabsorption und photochemische Primärreaktionen sind auf das ganze Volumen eines Systems der Größenordnung 10^9 Atome ausgedehnt, den einzelnen «Emulsions»-Kristall.
- Kohäsionskräfte des Festkörpers sind verbunden mit je nach System mehr oder weniger großen Überlappungsintegralen zwischen den Elektronenzuständen der Gitterbausteine in identischen Elementarzellen.
- Nachweis und Identifikation der photochemischen Produkte sind wegen des geringen Umsatzes bei normaler Exposition von 10^{-8} bis 10^{-9} Einstein pro Formelgewicht Silberbromid und wegen deren Bildung als Bestandteil des Festkörpers oder von dessen Grenzflächen äußerst schwierig.
- Die Phänomene bei wesentlich größeren Belichtungen, u. a. Photolyse zu Silber und Brom –Auskopiereffekt–, unterscheiden sich nicht nur quantitativ, sondern qualitativ von denjenigen bei normaler Belichtung.

Die Exposition eines Kamerafilms erzeugt ein «latentes Bild», eine haltbare physikalisch-chemische Veränderung in voneinander unabhängig reagierenden Emulsionskristallen («Körner»), welche dadurch vom «Entwickler» relativ rasch zu Silbermetall reduziert werden können. Der im einzelnen Korn vorhandene «latente Bildkeim» erhöht dessen Entwicklungswahrscheinlichkeit unter bestimmten Bedingungen auf über 50%. Die von vielen Autoren¹ bestimmte Minimalzahl der pro Korn im Mittel absorbierten Photonen zur Erzeugung eines haltbaren latenten Bildkeims beträgt 4 ± 2 (ein Mehrquantenprozeß ist u. a. wegen Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz anzunehmen²). Das Produkt der Entwicklung (sowie des Auskopiereffekts) ist Silbermetall und entspricht einer Verstärkung von 10^8 bis 10^9 , da mit etwa 4 Quanten $\sim 10^9$ Silberatome entstehen. Es

* Gekürzte Fassung eines Vortrags, gehalten am 25. Februar 1967 in Fribourg an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

¹ J. EGGERT und W. NODDACK, *Z. Physik* 31 (1925) 922; *Naturw.* 15 (1927) 57; s. a. J. EGGERT, *Chimia* 15 (1961) 283; G. C. FARNELL und J. B. CHANTER, *Photogr. Sci.* 9 (1961) 73; A. MARRIAGE, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 93.

² W. F. BERG, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 174 (1940) 559; P. C. BURTON und W. F. BERG, *Photogr. J.* 86B (1946) 2, und viele weitere Autoren vgl. ³.

liegt nahe, aus diesen Daten den heute fast von allen Autoren auf diesem Gebiet übernommenen Schluß zu ziehen³, daß der «Vierquanteneffekt» einem «Viersilberatomkeim» als metallischem Keim zur Phasenbildung des bei der Entwicklung entstehenden Silbermetalls entspreche. Da heute keine geschlossene Theorie des Entwicklungsvorgangs besteht, ist es jedoch nicht zulässig, aus dem Endprodukt dieser Verstärkung auf die Natur der latenten Bildkeime zu schließen. Ferner ist die Identifizierung derselben mit einem Silbermetallkeim aus 4 ± 2 Atomen mit den heutigen Kenntnissen der Quantenchemie nicht vereinbar: Erstens sind freie Atome oder wenige Atome (< 10) des gleichen Elementes enthaltene Assoziante metallischer Elemente zwar in der Gasphase bei sehr kleinem Druck identifizierbar, in kondensierter Phase aber nur bei Edelgasen bekannt (letztere enthalten wegen der sehr schwachen Dispersionskräfte fast «freie» Atome im Grundzustand); zweitens weist ein Assoziat von etwa vier Silberatomen weder strukturell noch elektronisch metallische Eigenschaften auf und kann in kondensierter Materie ohne explizite Berücksichtigung seiner chemischen Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn (die ein Mehrfaches der Ag–Ag-Bindungsenergie betragen) nicht zutreffend beschrieben werden. Dementsprechend ist es weder optisch noch durch Elektronenspinresonanzspektroskopie bisher gelungen, «atomares» Silber in normal exponierten Silberhalogenidkristallen zu beobachten.

In diesem Referat wird unter Verwendung, aber ohne ausdrückliche Erwähnung des reichen Erfahrungsschatzes der wissenschaftlichen Photographie versucht, die beiden primären Aspekte der Photochemie des Silberbromids, das Absorptionsspektrum und die Natur der primären Photoprodukte bei normaler Exposition, zu deuten.

2. Das Absorptionsspektrum

Bei tiefen Temperaturen zeigen Silberchlorid zwei, Silberbromid (bei 34,1, 38,0, 44,1 kK; 1 kK = 1000 cm^{-1}) und Silberiodid drei Absorptionsbanden im Bereich 220–500 nm, wobei die Absorptionskonstante bei der kürzestwelligen Bande auf 10^5 bis 10^6 cm^{-1} ansteigt⁴. Die ersten beiden Banden beim Bromid und Iodid zeigen Abstände, die sehr nahe gleich der $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ Dublettaufspaltung des Grundzustands der Halogenatome sind (bei Cl nicht aufgelöst)⁵. Es handelt sich somit im wesentlichen um Elektronentransferbanden. In Mischkristallen von $\{\text{AgBr}_x\text{Cl}_{1-x}\}$ findet man beim Durchlaufen der isomorphen Reihe $0 \leq x \leq 1$ eine lineare Abhängigkeit der Dublettaufspaltung und Bandenlage vom

Molenbruch x , welche bei $x = 0$ und $x = 1$ in diejenigen der Grenzphasen übergehen⁶. Dieser Befund weist auf Delokalisation des Grund- und angeregten Zustandes über einige Dutzend Elementarzellen hin, so daß eine Mittelwertbildung über den relativistischen Landé-Parameter ξ_{3p} (0,59 kK) bzw. ξ_{4p} (2,46 kK) von Cl und Br entsteht. Scheinbar widersprechende Resultate bei $\{\text{AgI}_x\text{Cl}_{1-x}\}$ ($10^{-3} \leq x \leq 4 \cdot 10^{-2}$)⁷ sind durch heterogene Verteilung von $\text{I}^\ominus$ zu erklären, welche wegen Anomalien der Mischungsentropie anzunehmen ist (ξ_{5p} von I: 5,07 kK). Der Elektronentransferübergang ($4p \text{ Br} \rightarrow 5s \text{ Ag}$) bzw. ($4p \text{ Br} \rightarrow 5s \text{ Ag} + 5s \text{ Br}$)⁸ ist somit sowohl für die Donator- wie die Akzeptortermine auf Kristalldomänen von einigen 100 Atomen zu beziehen. Diese Delokalisation ist der beste Hinweis auf eine erhebliche kovalente Wechselwirkung in $\{\text{AgCl}\}$, $\{\text{AgBr}\}$ und $\{\text{AgI}\}$. Sie fehlt in Alkalihalogeniden. Die langwellige Schulter der Fundamentalbanden im blauen Spektralbereich zwischen 21 und 25 kK bei $\{\text{AgBr}\}$ ist für die Bildung der Photoprodukte besonders wichtig. Sie ist eine Eigenschaft der kondensierten Phase, tritt bei $[\text{AgBr}_n]^{1-n}$ ($n = 3, 4, 5$) oder $[\text{BrAg}_m]^{m-1}$ ($m = 3, 4$)-Komplexen in $\{\text{KBr}\}$ - bzw. $\{\text{AgClO}_4\}$ -Lösung nicht auf⁹ und ist möglicherweise mit Exzitonenzuständen oder, wegen einer anomal großen Temperaturabhängigkeit, mit Fehlordnung (z. B. Frenkel-Fehlordnung) verknüpft^{9a}.

3. Die primären Photoprodukte

31. Photoelektronen und Defektelektronen

Bei der Lichtabsorption oberhalb 200 nm wird Photoleitfähigkeit durch Photopaarproduktion beobachtet. Die Quantenausbeute beträgt über die Elektronentransferbanden bis an die Grenze der langwelligen Schulter, bei der die Extinktion gegen Null geht, nahezu eins¹⁰. Für die Lebensdauer der Ladungsträger wird die Größenordnung $1 \mu \text{ sec}$ gefunden, wobei die Beweglichkeit bei Raumtemperatur für die Photoelektronen $50 [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ ¹¹, jene der Defektelektronen $\leq 1 [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ ¹² (Halleffekt) beträgt. Polarisiert man den Kristall längere Zeit bis unmittelbar vor der Belichtung durch ein elektrisches Feld, so entstehen die Entwicklungskeime (als Silbermetallkeime in einem frühen Entwicklungsstadium be-

⁶ E. TAGLAUER und W. WAIDELICH, *Z. Physik* 169 (1962) 90.

⁷ F. MOSER, *International Conference on the Science of Photography, Paris 1965*, sowie Preprint vom Colloquium on The Photographic Interaction between Radiation and Matter, Washington 1966, p. 87.

⁸ Diese Übergänge sind in vielen 2,6- und 3,5-Halbleitern gefunden worden: M. CARDONA, *Physic. Rev.* 129 (1963) 1068; M. CARDONA und G. HARBEKE, *J. Appl. Physics* 34 (1963) 813.

⁹ Unveröffentlichte Experimente von E. SCHUMACHER und R. STEIGER.

^{9a} «Urbach-Regel», vgl. T. H. KEIL, *Physic. Rev.* 144 (1966) 582.

¹⁰ R. S. VAN HEYNINGEN und F. C. BROWN, *Physic. Rev.* 111 (1958) 462; W. LEHFELT, *Göttinger Nachr., Fachgruppe II*, 1 (1935) 171.

¹¹ R. S. VAN HEYNINGEN, *Physic. Rev.* 128 (1962) 2112.

¹² R. C. HANSON und F. C. BROWN, *J. Appl. Physics* 31 (1960) 210; R. C. HANSON, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2376.

³ Vgl. z. B. C. E. K. MEES (T. H. JAMES ed.), *The Theory of the Photographic Process*, 3rd edition, New York 1966; einen abweichenden Standpunkt vertritt H. STAUE, *Sitzgs. ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-naturwiss. Klasse* 106 (1965) Heft 7.

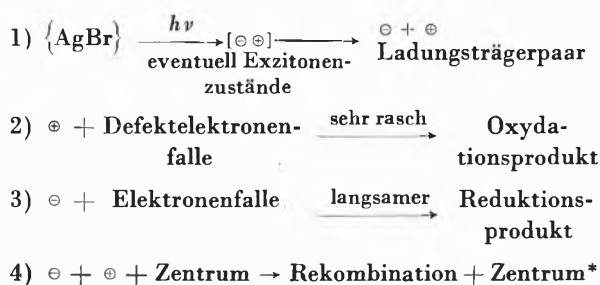
⁴ F. MOSER und F. URBACH, *Physic. Rev.* 102 (1956) 1519; Y. OKAMOTO, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. II a* 275 (1956) No. 14.

⁵ W. WAIDELICH, *Photogr. Korresp.* 98 (1962) 30.

obachtet) bevorzugt in Feldrichtung¹³ (Polarisationsfeld, durch Wanderung der Frenkel-Defekte entstanden, liegt gegen das äußere Feld); legt man ein Feld pulsweise während der Belichtung an, so sind die Entwicklungskeime in der Gegenrichtung angehäuft¹⁴.

Diese Befunde lassen darauf schließen, daß die haltbaren Photoprodukte durch das Einfangen der primär freigesetzten Ladungsträger entstehen und die latenten Bildkeime dort erzeugt werden, wo die Photoelektronen hinwandern, also im ersten oben erwähnten Fall gegen die Polarisationsfeldrichtung, im zweiten Fall gegen das außen angelegte Feld. Die Defektelektronen haben nur insofern mit dem Aufbau latenter Bildkeime zu tun, als sie durch möglichst rasches Einfangen in geeigneten «Zentren» an der Rekombination mit den Elektronen gehindert werden müssen.

Zusammenfassendes Schema:



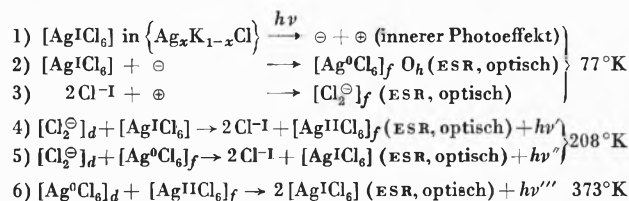
32. Fallen für Defektelektronen, Oxydationsprodukte

Die Vernichtung der Defektelektronen bedeutet eine lokale Oxydation. Als mögliche Vorgänge ist die Bildung von $Br_2^\ominus$ -Radikationen, von Br_2 an inneren (Dislokationen, Mosaikgrenzen u. a. m.) oder äußeren Grenzflächen des Kristalls sowie von $I_2^\ominus$ und I_2 in Iodobromid-emulsionen, ferner die Oxydation $Ag^I \rightarrow Ag^{II}$ sowie diejenige von Verunreinigungscentren, z. B. $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$, $S^{II} \rightarrow S^I$, S^0 u. a., denkbar. $Br_2^\ominus$ -Ionen wurden schon vermutet¹⁵ und treten sicher als Zwischenstufen der Br_2 -Bildung auf. Br_2 wird zwar nicht bei der normalen Exposition, aber im Auskopierbereich beobachtet, Ag^{II} ist bisher nicht identifiziert worden, während aus den bei der photographischen Fabrikation stets in die Emulsionskristalle eingeschleppten Cu^I -Spuren entstehende Cu^{II} -Zentren sowohl optisch wie mit ESR-Spektroskopie nachgewiesen worden sind¹⁶. Sulfid in Reifkeimen kann Defektelektronen fangen; doch ist nicht entschieden,

welche Produkte dabei entstehen und ob dieser Vorgang eine wesentliche Rolle spielt.

33. Photochemische Produkte von Ag^I in Alkalihalogeniden

Für die Deutung der Vorgänge in Silberhalogeniden muß die vollständige Analyse der Photochemie von in Alkalihalogeniden substituiertem Ag^I , nämlich von $\{Ag_xK_{1-x}Cl\}$, mit $x = 10^{-3}$ herangezogen werden. Alle im folgenden Schema auftretenden Zentren sind durch ESR- und optische Spektroskopie identifiziert worden, nach vorgängiger Bestrahlung im Vakuum UV (Absorption der Ag-Zentren bei etwa 210 nm = 47,5 kK) oder mit Röntgenstrahlen¹⁷:



Symbolik: O_h oktaedrische Mikrosymmetrie;
 f festes, nichtdiffundierendes Zentrum;
 d diffundierendes Zentrum;
 $h\nu' \dots h\nu'''$ Emission von Lumineszenzlicht bei betreffenden Reaktionen
 $()$ Beobachtungsmittel

Bei Raumtemperatur sind die Photoprodukte $[Ag^0]_G$ und $[Ag^{II}]_G$ (G = im Gitter) haltbar. $[Ag^0]_G$ ist kein Silberatom sondern ein $[Ag^0Cl_6]_G$ -Komplex im Kristallgitter, dessen ($5sAg$)-Spindichte zu über 10% auf die Liganden delokalisiert ist; gegenüber dem Atom im Vakuum ist deshalb der ($5sAg$) $\rightarrow$ ($5pAg$) ($^2S_{1/2} \rightarrow ^2P$)-Übergang als $a_{1g}^* \rightarrow t_{1u}^*$ -Anregung im Ligandfeld 6,5 kK bathochrom verschoben (23,4 kK)¹⁸. $[4d^9Ag^{II}]$ ist bei tiefen Temperaturen in einem nach JAHN-TELLER zu D_{4h} deformierten Ligandoktaeder eingefroren, ergibt jedoch $> 208^\circ K$ ($T > \theta_D$) wegen Abragam-Pryce-Resonanz¹⁹ zwischen den drei äquivalenten D_{4h} -Konfigurationen und möglicherweise Fehlordnung ein so breites ESR-Signal, daß dieses im Rauschen untergeht, obwohl das optische Spektrum nur wenig verändert wird. Die «Annihilation» der $[Ag^0]_G$ - und $[Ag^{II}]_G$ -Zentren bei $\sim 100^\circ C$ beruht auf der Instabilität des $[Ag^0]_G$. Das a_{1g}^* -Elektron tunnelt von Ag- zu Ag-Zentrum, die im Mittel etwa acht Elementarzellen auseinanderliegen, bis es vom $[Ag^{II}]_G$ eingefangen wird; d. h. sogar beim Kaliumchlorid ist bei höheren Temperaturen ($T > \theta_D$: Gitterausweitung $\rightarrow$ Senkung der Potentialbarrieren) die endliche Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektronenzustandes noch im Abstand von etwa 50 Å nachweisbar. Vernichtet man selektiv durch milde Oxydation ($NO_2^\ominus$) $[Ag^0]_G$, so ist $[Ag^{II}]_G$ thermisch stabil¹⁷.

¹³ E. KLEIN und R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 883; *Naturw.* 46 (1959) 225.

¹⁴ J. F. HAMILTON, L. E. BRADY und F. A. HAMM, *J. Appl. Physics* 27 (1956) 874, 30 (1959) 1902.

¹⁵ R. STEIGER und C. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 783; *ibid.* 50 (1967) 175.

¹⁶ F. MOSER, N. R. NAIL und F. URBACH, *Physic. Chem. Solids* 9 (1959) 217; W. WEST und V. I. SAUNDERS, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 45; I. S. CIOCARELLO, M. B. PALMA-VITORELLI und M. U. PALMA, *Phil. Mag.* 5 (1960) 723; *Physic. Rev. Letters* 9 (1962) 84; R. S. VAN HEYNINGEN und F. MOSER, *Bull. Amer. Physic. Soc.* 8 (1963) 230; M. U. PALMA, *Colloquium, Washington 1966*, preprints, p. 7; D. C. BURNHAM und F. MOSER, *Physic. Rev.* 136 (1964) A 744.

¹⁷ C. J. DELBECQ, W. HAYES, M. C. M. O'BRIEN und P. H. YUSTER, *Proc. Roy. Soc. A* 271 (1963) 243.

34. Fallen für Elektronen in $\{AgBr\}$, Reduktionsprodukte

Bei Blitzbelichtungen zonengeschmolzener Silberbromidkristalle (Verunreinigungen als «Punktdefekte» $< 10^{-8}$) findet man eine in wenigen Millisekunden abklingende Anfärbung mit einem breiten Absorptionsmaximum bei 550 nm. Wenn diese (mindestens das Bandenmaximum) dem $a_{lg}^* \rightarrow t_{lu}^*$ -Übergang von $[Ag^0Br_6]_G$ -Zentren zugeschrieben wird, so erhält man gegenüber $[Ag^0Cl_6]_G$ in Kaliumchlorid eine bathochrome Verschiebung von etwa 6 kK (gegenüber $5s \rightarrow 5p$ Ag 12 kK). Diese entspricht genau der bei Hexahalogenokomplexen der Übergangs- und B-Metalle beobachteten Verschiebung der Elektronentransferspektren zwischen $Br^\ominus$ und $Cl^\ominus$ als Liganden²⁰. Der rasche Abklingvorgang ist nicht vereinbar mit der heute noch vertretenen Ansicht Mie'scher Kolloidfarben (erfordert etwa 60 nm «Silber»-Teilchen), könnte aber der Elektronendelokalisation aus $[Ag^0]_G$ und weitgehenden Rekombination mit den Defektelektronen zugeschrieben werden. Für diese existieren in hochreinen $\{AgBr\}$ -Kristallen keine guten Fallen. Die Bildung von $Br_2^\ominus$ sowie diejenige von $[Ag^{II}Br_6]_G$, beides kurzlebige Zentren bei Zimmertemperatur, könnte zu der Anfärbung beitragen, da das erste in $\{KCl\}$ eine starke und schwächere Bande bei 750 bzw. ~ 900 nm, letzteres zwei Banden bei 430 und 630 nm aufweisen¹⁷. Zusammen mit der $[Ag^0]_G$ -Bande bei 550 nm erklären diese Zentren das breite Spektrum der Photoprodukte über den ganzen sichtbaren Bereich bis ins Ultrarot. Während der Abklingdauer von etwa 3 msec ist ein erheblicher Verlust von Defektelektronen als Br_2 an der Kristalloberfläche nicht zu erwarten (mit ¹³¹Iod markierte Kristalle geben sofort nach pulsweiser Belichtung nachweisbare Iodspuren, aber nur mit sehr kleiner Quantenausbeute²¹).

Im Gegensatz zu der Silberhalogenid-Photochemie in isolierten Zentren in Alkalihalogeniden zeigen diese Befunde, daß mit stabilen Punktdefekten $[Ag^0]_G$ und $[Ag^{II}]_G$ in hochreinem Silberbromid nicht zu rechnen ist (Delokalisation aus Elektronentransferbanden ist nachgewiesen, vgl. Abschnitt 2). Ferner sind in diesen auch keine stabilen latenten Bildkeime herstellbar. Sobald man jedoch normal verunreinigte Silberbromidkristalle einsetzt (Verunreinigungen $> 10^{-6}$), bleibt bei größeren Expositionen eine Anfärbung erhalten, weil die Defektelektronen viel schneller eingefangen werden (Verunreinigungen, z.B. Cu^{II} , welche die Elektronen zuerst einfangen, daher «desensibilisieren», werden bei der Herstellung photographischer Emulsionen vermieden) und somit die Elektronen haltbare Photoprodukte bilden können. Damit entsteht eine nichtstöchiometrische Pha-

se, die aber nach Extrapolation thermodynamischer Daten von 550 °K auf 298 °K für einen idealen makroskopischen $\{AgBr\}$ -Festkörper im Gleichgewicht mit Silbermetall nicht mehr als $10^{-1.5}$ Elektronen/FG $\{AgBr\}$ enthalten, d.h. nur um $10^{-25.3}$ von der daltoniden Phase (von Verunreinigungen abgesehen) abweichen kann. Wird dieser Betrag überschritten, so ist thermodynamisch die Ausscheidung von Silbermetall möglich²². Es ist jedoch sofort einzuschränken, daß das Problem des latenten Bildkeims als Vierquanteneffekt für den einzelnen, als Individuum reagierenden Emulsionskristall von etwa 10^{-15} FG zu lösen ist und deshalb thermodynamisch-statistische Argumente dieser Art nichts zum Verständnis beitragen können. Starke Anfärbungen im Belichtungsbereich des Auskopiereffektes führen nach kurzer Zeit zu Koagulation und Bildung beobachtbarer Silberkeime. Dafür haben GURNEY und MOTT sowie MITCHELL³ Modelle entworfen, welche von der Beweglichkeit der Elektronen (Delokalisation) und Silberionen (interstitielle Ag_0^+ -«Flüssigkeit» der Frenkel-Fehlordnung) Gebrauch machen, jedoch den Beginn des Prozesses einer *ad-hoc*-Hypothese (bestehende «Keime» bzw. «Empfindlichkeitszentren») überlassen, womit der Belichtungsbereich für die Erzeugung der latenten Bildkeime keine Deutung erfährt.

Exponierte $\{AgCl\}$ -Körner mit entwickelbaren latenten Bildkeimen können durch Bromidlösungen in $\{AgBr\}$ -Körner umkristallisiert (konvertiert) werden²³. Hierbei bleiben die latenten Bildkeime erhalten, und zwar mit den typischen Unterschieden im Entwicklungsverhalten und der daraus folgenden Schwärzungskurve, wie sie das belichtete Silberchlorid zeigt. Dasselbe Experiment gelingt auch bei der Konvertierung belichteter Thallium-(I)-Halogenide in die entsprechenden Silberhalogenide durch Silberionenlösungen (Tl-Halogenide sind zu leicht löslich für die normale Entwicklung). Diese Befunde können u. a. mit einer bestandfähigen materiellen Struktur der latenten Bildkeime gedeutet werden, die in oder an ein neues Kristallgitter übertragen wird und dabei Entwicklungseigenschaften beibehält, welche für ihre Entstehungsbedingungen charakteristisch sind. Ein Silberatomkeim wäre offenbar nicht in der Lage, die Information über die Phase, in der er entstand, weiterzugeben. Behandelt man belichtetes Silberhalogenid zuerst mit einem Fixierbad, wodurch es vollständig aufgelöst wird, so entsteht durch nachherige «physikalische» Entwicklung (eine reduzierende, «metastabile» [wenn keimfrei] Lösung, welche Ag-Ionen enthält) gleichwohl ein Silberbild. Es ist nicht bewiesen, ob der die Silberausscheidung katalysierende Keim in diesem Fall ein unveränderter latenter Bildkeim ist.

Die Gelatine als Einbettungsmedium vermag neben anderen Wirkungen die latenten Bildkeime vor der

¹⁸ M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* 1964, 1482.

¹⁹ A. ABRAGAM und M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 63 (1950) 409; *A* 205 (1951), *A* 205 (1951) 135.

²⁰ C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, 1964, p. 166.

²¹ K. H. LIESER, E. LAKATOS und P. HOFFMANN, *Ber. Bunsenges.* 70 (1966) 176.

²² R. MATEJEC, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 138; vgl. C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1027.

²³ J. EGGERT und H. FISCHER, *Z. Elektrochem.* 62 (1956) 230, 393; E. KLEIN, E. MOISAR und G. MÜNCH, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 59.

Oxydation z. B. durch Luftsauerstoff zu schützen²⁴. Im Vakuum durch Aufdampfen erzeugte Silberbromidschichten geben jedoch bei Belichtung zu den gleichen Phänomenen Anlaß wie Gelatine-«Emulsionen», so daß es nicht nötig ist, für die Bestandfähigkeit und chemische Beschaffenheit der latenten Bildkeime besondere Eigenschaften der Gelatine zu bemühen. Es sind jedoch Konvertierungsexperimente in gelatinefreien Solen bisher nicht ausgeführt worden.

Durch Entwicklungsexperimente mit und ohne Silberionenliganden, welche den Kristall anlösen, vermag man nachzuweisen, ob ein latenter Bildkeim an der Oberfläche («Außenbild») oder im Innern («Innenbild») der Körner liegt. Ferner hat man derartige Untersuchungen auch mit Makrokristallen ausgeführt, an denen nach Belichtung eine meßbare Oberflächenschicht mechanisch abgetragen wurde. Bei Silberbromidemulsionen liegt der latente Bildkeim bei normaler Exposition und Entwicklung an oder nahe der Kristallgrenzfläche. Dies wird vom Fabrikanten durch die Nachreifbedingungen, welche unter Bromidüberschuß und Adsorption von Sulfidionen geschehen, absichtlich eingestellt. Der daraus resultierende «Bromkörper», d. h. durch adsorbierte Bromidionen (und Sulfidionen) an der Oberfläche negativ geladene Emulsionskörner, besitzt ein elektrisches Feld in einer Randzone von der Größenordnung 100 Å, das nach außen gerichtet ist und Werte von 10^5 [Vcm⁻¹] annehmen kann²⁵. Die negativ geladene Grenzschicht, die u. U. auch durch spontane Anhäufung von Kationenleerstellen Ag^- an der Oberfläche entsteht²⁶, hat eine lokale Störung des Frenkel-Gleichgewichts zur Folge, welche zu einer Ag^+ -Raumladungswolke in der Randzone führt. Die Polarisierung erzeugt einen Potentialwall gegen das Entweichen von Elektronen aus dem Kristall von 0,1 bis 0,3 eV; ferner begünstigt dieses Randfeld eine rasche Trennung von Defektelektronen ($\rightarrow$ Oberfläche) und Elektronen (mit dem Maximum der Ag_0^+ -Konzentration im wesentlichen assoziiert). Es ist somit zu erwarten, daß der latente Bildkeim bevorzugt nahe der Oberfläche entsteht. Im Innern bilden sich, besonders bei mechanischer Beanspruchung der Kristalle (während der Trocknung der Gelatine treten anisotrope Druckwirkungen von gegen 10^3 Atm. auf den Kristall auf), Dislokationslinien und Mosaikgrenzen, welche normalerweise eine negative Ladung tragen, weil die Bildungsenergie von Ag^- kleiner als diejenige von Ag_0^+ ist²⁵. In der Nähe dieser fehlgeordneten Bereiche des Realkristalls gibt es demnach ebenfalls höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für interstitielle Silberionen Ag_0^+ , die wieder Elektronen anziehen vermögen und somit zu Innenkeimen führen können, deren Bildung durch Druckwirkung «sensibilisiert» werden kann. Tatsächlich haben MITCHELL *et al.*²⁷ im Auskopierbereich beobachtet, daß

solche Fehlordnungsbereiche mit Silber «dekoriert» werden. Mit Iodid versetzte Silberbromidkristalle (die meisten kommerziellen Emulsionen enthalten größenordnungsmäßig 1% I^-) zeigen häufiger Innenkeimbildung als reine Bromidemulsionen; Evidenz für innere Korngrenzen liegt vor.

Der Langzeit-Reziprozitätsfehler und der Intermitteffekt weisen auf eine Instabilität der latenten Bildkeime hin, die durch ein oder zwei Photoelektronen entstanden sind. Man findet für den Einquanteneffekt eine Lebensdauer bei Raumtemperatur von etwa 8 sec²⁸. Absorbiert der Emulsionskristall innerhalb dieser Zeit ein zweites Photon, so entsteht ein bereits über Stunden haltbarer Effekt, der nach Absorption eines dritten und vierten Quants die normale Stabilität latenter Bildkeime von größenordnungsmäßig 1 Jahr erreicht (300°K). Werden sehr viele Photonen in kurzer Zeit absorbiert, so entsteht der Kurzzeit-Reziprozitätsfehler, bei hohen Lichtmengen (aber kleinen Intensitäten) Solarisation und bei sehr großen Auskopiersilber.

Die bisher erwähnten Eigenschaften und eine Reihe spezieller Belichtungseffekte (Herschel-, Debot-, Albert-, Villard- und Clayden-Effekte) sollten durch ein taugliches Modell des latenten Bildkeims *quantitativ* interpretierbar sein. Ferner sollte dieses konsistent in eine Theorie des Entwicklungsprozesses eingebaut werden können. Stabilitätsprobleme, die «Größe» der Keime und eine Reihe besonderer Effekte sind mindestens ebenso sehr Aspekte der Entwicklungstheorie wie der «Mechanik» des latenten Bildkeims. Ohne ein zuverlässiges Verständnis des Entwicklungsvorgangs ist das «latente Bild» nicht deutbar.

Zur Anregung neuer Gedankengänge und von noch fehlenden Schlüsselexperimenten auf dem Gebiet der «Theorie des latenten Bildes» seien abschließend drei verschiedene Modellvorschläge zusammengestellt, welche der im Abschnitt 1 geäußerten Kritik standhalten und a. a. O. quantitativ ausgearbeitet werden:

1. *Ag-«Cluster»-Modell*: Das «Silberatom» $[\text{Ag}^0\text{Br}_6]_{\text{C}}$ ist nicht stabil, weil das Hexabromoargentat-(0)-Zentrum (es ist etwa 30% Delokalisation des $[5s\text{Ag}]$ auf die Liganden anzunehmen) im ideal geordneten Kristallgitter «diffundiert» und schließlich an Störzentren oxidiert wird. Ein dimeres Ag-Cluster $[\text{Br}_3\text{Ag}-\text{AgBr}_3]_{\text{C}}$ mit Ag-Ag-Bindung kann als «split» nach $\langle 111 \rangle$ von einem Ag_0 mit Ag_0^+ und Einfangen von zwei Elektronen beschrieben werden. Es ist diamagnetisch²⁹. Trimere Ag-Clusters sind z. B. in $[111]$ -Ebenen als $[\text{Ag}_3\text{Br}_{12}]_{\text{C}}$ dar-

²⁴ W. F. BERG und A. KELLER, *Colloquium Washington 1966*.

²⁵ L. SLIFKIN, W. MCGOWAN, A. FUKAI und J. KIM, *Preprint, Colloquium Washington 1966*.

²⁶ K. KLIEWER, *J. Physic. Chem. Solids* 27 (1966) 705, 719.

²⁷ Vgl. z. B. J. W. MITCHELL, *Rep. Progr. Physics* 20 (1957) 433–515.

²⁸ J. H. WEBB, *J. Opt. Soc. America* 40 (1950) 3; W. F. BERG, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 174 (1940) 559.

²⁹ Es gibt noch andere Geometrien für dieses Cluster, z. B. an der Kristalloberfläche könnte $[\text{Br}-\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Br}]$ aufgebaut werden, ein zu Hg_2Br_2 isoelektronisches System; ferner sind dort $[\text{Br}_n-\text{Ag}-\text{Au}-\text{Br}_n]_{\text{C}}$ -Clusters zu erwarten wegen der bei der «Goldreifung» inkorporierten AuI-Teilchen, welche eine Stabilisierung der Metall-Metall-Wechselwirkung ergeben: Bindungsenergie der gasförmigen Dimeren: Ag–Ag 37,6; Ag–Au 47,6; Au–Au 51,5 kcal/Mol; M. ACKERMANN, F. E. STAFFORD und J. DROWART, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 1748, 36 (1962) 1557, 1560.

stellbar, wobei jedes Ag zwei «metallische» und sechs Ligandbindungen eingeht (analog zu $\{Zn_2Mo_3O_8\}$)³⁰. Tetramere Ag-Clusters können z.B. als halbbesetzte «splits» tetraedrisch um ein Ag^- in den $\langle 111 \rangle$ -, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ -, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ - und $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ -Richtungen angeordnet werden. Jedes Ag hat drei Br-Liganden und betätigt drei metallische Bindungen. Es ist jedoch auch eine ebene Anordnung in $[111]$ denkbar, analog zum trimeren Modell, welche im Prinzip beliebig wachsen kann und innen liegende Ag mit sechs metallischen und sechs Ligandbindungen aufweist (lamellares Wachstum von Auskopiersilber in $[111]$ beobachtet); ein Ag_8 -Cluster entsteht als vollständig besetzter Split um Ag^- und stellt einen Kubus innerhalb eines Ligandoktaeders dar. Alle diese Gebilde erzeugen Gitterdeformationen, normalerweise Ausweitungen (beobachtet), die energetisch besonders leicht an oder nahe von inneren oder äußeren Grenzflächen erfolgen können. Ferner ist zur lokalen Ladungskompensation eventuell Desorption von $Br^\ominus$ von der Kristalloberfläche oder Adsorption von Ag^+ aus dem beweglichen Vorrat von Silberionen (komplexen) der Grenzschicht nötig.

Diese Cluster-Modelle besitzen heute in der Chemie der Halogenide und Oxide der höheren Übergangsmetalle, Nb, Ta, Mo, Re, Pd experimentell und theoretisch gut studierte Analoga³¹; ferner sind kürzlich $[Na_6^{+5}]_C$ - und $[Na_4^{+3}]_C$ -Zentren in Molekularsieben (Bindung an O-Liganden) identifiziert worden³². Es ist einleuchtend, daß dieses Modell alle Eigenschaften des «Silberkeims» und einige durch diesen nicht deutbare Phänomene (Konvertierung) zu beschreiben vermag, wobei gleichzeitig Konsistenz mit quantenchemischen Vorstellungen herstellbar ist. Das Modell läßt sich ausbauen unter expliziter Berücksichtigung von Sulfid-Reifkeimen. Für die experimentelle Prüfung besteht eine Reihe von Möglichkeiten.

2. Ag-Cluster an der $\{AgBr\}$ -Gelatine-Phasengrenze: Ag^I als «weiche Säure» bevorzugt als Liganden «weiche Basen», also z.B. $I^\ominus > Br^\ominus \gtrsim NH_3 > Olefine > Cl^\ominus$ ³³. Dies ist in noch stärkerem Ausmaß für Ag^0 gültig. An der Grenzfläche $\{AgBr\}$ -Gelatine stehen $Br^\ominus$ -Liganden, NH_2 -R-Gruppen und (in geringer Konzentration) Aromaten von Tyrosin und Phenylalanin zur Verfügung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses Milieu bessere Bedingungen zur Stabilisierung von Ag-Clusters ermöglicht als die unter 1. erwähnten. Die Gelatine würde dann eine Art «Gußform» (template) um den latenten Bildkeim bilden, wodurch dieser ein Konvertierungsexperiment übersteht und gleichzeitig die charakteristischen Strukturmerkmale der Mutterphase beibehält. Konver-

sion in gelatinefreien belichteten Solen sollte nach diesem Modell unmöglich sein.

3. Freies Elektronenmodell: Nimmt man an, daß die Photoelektronen innerhalb des Randschichtpotentialwalls völlig frei sind, und bestimmt die dafür geltenden stationären quantenmechanischen Zustände, so erhält man mit den beobachteten Lebensdauern der Ein-, Zwei- und Mehrquantenkeime vereinbare Stabilitäten beim Einsetzen der bekannten Potentialbarrieren (siehe oben). Die Stabilitätszunahme bei anwachsender Zahl absorbierter Photonen läßt sich durch Bildung einer Debye-Hückel-H.S.Frank-«Gegenionenwolke»³⁴ aus Ag_0^+ deuten. Eine schnelle Injektion vieler Photoelektronen vermag wegen des relativ langsamen Ionenprozesses durch diesen Mechanismus nicht verarbeitet zu werden, wodurch eine Reihe von Belichtungseffekten deutbar ist. Die Konversion mit Übertragung der Information über die Mutterphase macht diesem Modell Schwierigkeiten; doch ist mit Radioisotopen zu überprüfen, ob die beschriebenen Konvertierungsexperimente zu einem vollständigen Austausch der Halogenidionen führen²³. Ferner würde der die Entwicklung auslösende Keim erst im Moment der Adsorption der Entwicklerlösung lokalisiert; durch dieses Ereignis wird ein lokaler Zusammenbruch des Randschichtfeldes ausgelöst (in einigen «Entwicklertheorien» akzeptierte Vorstellung), wodurch die Elektronen aus dem Potentialtopf entweichen und die Bildung der neuen Phase in Gegenwart des Reduktionsmittels initiieren. Eine bleibende elektronische n -Typ-Leitfähigkeit ist nicht beobachtet und mit dem angegebenen Mechanismus auch nicht zu erwarten. Eine Prüfung dieser Hypothese ließe sich eventuell durch Beobachtung der Elektronenniveaus im Mikrowellengebiet (cm-Wellen) erbringen; ferner durch topochemische Experimente zur Entwicklungskeimlokalisierung.

Weitere Modellvorschläge werden in Zusammenhang mit Experimenten a.a.O. publiziert.

Schlußbemerkung: Eine überreiche Fülle von experimentellen Befunden wird auf diesem Gebiet publiziert. Oft sind die Systeme nur unvollständig definiert, so daß fast zu jeder beobachteten Korrelation auch Beispiele für genau gegenteilige Resultate existieren. Es ist bemerkenswert, daß ein bereits über hundert Jahre bekanntes Phänomen trotz immenser Arbeit noch nicht befriedigend gedeutet worden ist. In den letzten Jahren hat man die Arbeit auf physikalische Untersuchungen des Primärvorgangs in Kristallen (meist Makrokristallen) konzentriert, während die komplementäre physikalisch-chemische Aufklärung des Entwicklungsvorgangs stark vernachlässigt worden ist. Gerade diese ist jedoch für wissenschaftliche Einsicht und technische Verbesserungen entscheidend.

Den Herren W.F. BERG (Zürich) und J. EGGERT (Zollikon) möchte ich bestens für Kritik und Kommentare danken.

³⁰ W.H. MCCARROLL, L. KATZ und R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5410.

³¹ Vgl. z.B. J. LEWIS, *Pure & Appl. Chem.* 10 (1965) 11–36.

³² J.A. RABO, C.L. ANGELI, P.H. KASAI und VERNER SCHOMAKER, *Disc. Faraday Soc.* 41 (1966) 328.

³³ Vgl. R.G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; S. AHR-LAND, J. CHATT und N.R. DAVIS, *Quart. Rev. (London)* 12 (1958) 265.

³⁴ z.B. H.S. FRANK und P.T. THOMPSON, in W.J. HAMER (ed.), *Structure of Electrolytical Solutions*, J. Wiley, 1959, S. 113.

Chronique Chronik Cronaca



Prof. Dr. Tadeus Reichstein zum 70. Geburtstag

Nicht mit einer großen Feier und mit Festreden, sondern irgendwo in Europa botanischen Raritäten nachspürend ist am 20. Juli 1967 Prof. Dr. T. Reichstein, Ordinarius für Organische Chemie an der Universität Basel, in sein 71. Lebensjahr getreten. Kollegen, Freunde und eine große Schar von Schülern gratulieren dem Jubilar von Herzen und wünschen, daß es ihm vergönnt sei, noch viele Jahre bei guter Gesundheit seinen vielfältigen wissenschaftlichen Interessen nachzugehen.

Professor T. Reichstein ist durch seine Forschungen über natürliche Wirkstoffe in der ganzen Welt bekannt geworden. Sie begannen nach dem Abschluß der Studien an der ETH in Zürich im Jahre 1922 mit einer Untersuchung der Aromastoffe des gerösteten Kaffees. Der Kaffee verdankt sein Aroma einem komplizierten Gemisch von vielen, zum Teil sehr empfindlichen Stoffen, von denen oft nur geringe Mengen enthalten sind. Ihre Trennung und Strukturaufklärung erforderte besonderes Geschick, denn die uns heute selbstverständlichen physikalischen Hilfsmittel fehlten damals völlig. So sind diese, leider nur zum geringsten Teile publizierten Arbeiten ein Meisterwerk analytischer Methodik. Erstes Aufsehen erregte Reichstein im Jahre 1933, als ihm die Totalsynthese der Ascorbinsäure (Vitamin C) gelang. Die industrielle Herstellung dieses Vitamins erfolgt im Prinzip heute noch nach einem zweiten von ihm im gleichen Jahre entwickelten Verfahren. Die Beschäftigung mit der Ascorbinsäure und Furanderivaten gaben den Anstoß zu weiteren Untersuchungen über Kohlehydrate, welche, angelegt durch die Erforschung der Herzglykoside, heute noch nicht abgeschlossen sind. Inzwischen, d. h. im Jahre 1929, war Reichstein Privatdozent an der ETH in Zürich geworden. Acht Jahre später erfolgte die Ernennung zum Extraordinarius. Während seiner Zürcher Lehrtätigkeit schätzten die Studenten besonders die Vorlesung über «Methoden der organischen Chemie».

Im Jahre 1934 nahm Reichstein die chemische Bearbeitung eines völlig neuen Themas in Angriff, die ihn zu größten Erfolgen führen sollte, nämlich die Isolierung und Strukturaufklärung der Hormone der Nebennierenrinde. Im Wettstreit mit zwei Forschergruppen in den USA, die über wesentlich mehr

Drüsenmaterial verfügten, konnten Reichstein und seine Mitarbeiter in relativ kurzer Zeit 29 Stoffe in reiner Form gewinnen und ihre Konstitution aufklären. Sie gehören alle zur Klasse der Steroide. Diese in Zürich begonnenen Arbeiten wurden in Basel weitergeführt, denn im Jahre 1938 war die Berufung auf den Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie der Universität Basel erfolgt. Obwohl die politischen Ereignisse in Deutschland und der Zweite Weltkrieg ihre Schatten warfen und Reichstein während des Krieges seine Arbeit wegen des Militärdienstes, den er als Soldat leistete, oft unterbrechen mußte, dürften die Jahre in der kleinen ehrwürdigen, aber modern eingerichteten pharmazeutischen Anstalt am Totengässlein zu seinen besten Erinnerungen zählen.

Mit der Isolierung und Konstitutionsermittlung des Aldosterons im Jahre 1953 kamen die grundlegenden Untersuchungen über die Nebennierenrinden-Hormone zum Abschluß. Sie fanden durch die Verleihung des Marcel-Benoist-Preises der Schweizerischen Eidgenossenschaft und des Nobelpreises für Physiologie und Medizin im Jahre 1951 höchste Anerkennung. Es ist darum nicht verwunderlich, daß Reichstein in der Folge noch eine große Zahl weiterer Ehrungen entgegennehmen durfte.

Neben den erwähnten Hormonen und verwandten Steroiden interessierte sich Reichstein schon frühzeitig auch für pflanzliche Inhaltsstoffe, vor allem für die herzaktiven Glykoside. In den letzten fünfzehn Jahren stand die systematische Erforschung der Herzglykoside und verwandter, vor allem in Asclepiadaceen vorkommenden Esterglykoside im Mittelpunkt seines wissenschaftlichen Interesses. Die Resultate sind in nahezu 300 Abhandlungen niedergelegt. Neben der gewohnten Beherrschung der chemischen wie auch der modernsten physikalischen Methoden, sind die Liebe zur Pflanzenwelt, die profunden botanischen Kenntnisse und die Beziehungen zu Botanikern in der ganzen Welt wesentliche Faktoren für das Zustandekommen dieser umfassenden Untersuchungen gewesen. Sie liefern einen Beitrag zur chemischen Taxonomie der höheren Pflanzen. Ein weiterer biologischer Aspekt eröffnet sich mit der kürzlichen Entdeckung von herzaktiven Pflanzenstoffen in den giftigen Abwehrsekreten von Insekten. Auch mit der Frage der Biogenese der digitaloiden Glykoside setzt sich Reichstein gegenwärtig auseinander.

Das Bild des Jubilars wäre unvollständig, würde man nicht auch seine Verdienste um die Entwicklung der Chemie an der Universität Basel erwähnen. Als Reichstein 1946 auf den Lehrstuhl für organische Chemie hinüberwechselte, war es seiner Initiative und seinem persönlichen Einsatz zu verdanken, daß ein neues Institut für organische Chemie gebaut wurde. Er war an der Planung maßgebend beteiligt und hatte auch die Basler chemische Industrie für eine großzügige finanzielle Beteiligung gewinnen können. So sind auch heute noch die Beziehungen zwischen Industrie und Universität durch ein gegenseitiges Geben und Nehmen gekennzeichnet. Die vier großen Basler Chemiefirmen haben dieser Haltung durch die Errichtung eines Reichstein-Stipendiums für begabte promovierte Chemiker zu Ehren seines 70. Geburtstages in schönster Weise Ausdruck verliehen.

Während seiner langen Lehr- und Forschungstätigkeit hat Professor T. Reichstein seine reiche Erfahrung an eine große Schar von Schülern weitergegeben. Durch sein Wirken hat er für das Ansehen der Chemie in der Schweiz entscheidend beigetragen. Mit der Ernennung zum Ehrenmitglied anlässlich des 70. Geburtstages hat auch die Schweizerische Chemische Gesellschaft die Verdienste von Professor T. Reichstein gewürdigt. So wünschen wir ihm alle von Herzen alles Gute auf seinen weiteren Lebensweg.

Ch. Tamm



Zum 60. Geburtstag von Professor Kurt Huber

Am 9. August feierte Kurt Huber, Ordinarius für Physikalische Chemie am Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern, seinen 60. Geburtstag, zu dem ihm seine Kollegen, Freunde, Mitarbeiter und Schüler auch hier noch nachträglich die herzlichsten Glückwünsche entbieten.

Der Jubilar, der auf eine fast dreißigjährige erfolgreiche anorganisch- und physikalisch-chemische Lehr- und Forschungstätigkeit an der Universität Bern zurückblickt, fand seinen Weg zur Chemie über ein 1932 mit dem Doktorat abgeschlossenes Geologiestudium, dem sich zur Vertiefung seines chemischen Wissens Lehr- und Assistenzjahre im Berner Institut KOHLSCHÜTTERS und zwei Auslandsaufenthalte in Freiburg im Breisgau (1932/33) sowie im Institut von O. HÄHN in Berlin-Dahlem (1938/39) anschlossen. Der Habilitation 1943 folgte 1950 die Ernennung zum Extraordinarius für physikalische Chemie und 1967 die Verleihung des Ordinariats. Seine wissenschaftliche Arbeit hat sich, wohl aus geologisch-mineralogischer Vorbildung und Neigung erklärlich, anorganische Festkörper und ihre strukturelle, morphologische und physikalisch-chemische Kennzeichnung zum Gegenstand gewählt. Nach früheren Arbeiten über Kristalltracht und -habitus im Zusammenhang mit Lösungsumgebung und Kristallisationspartnern (Somatoidbildung, anomale Mischkristalle) fand vor allem das Problem der Oxidschichtbildung auf der Oberfläche von Festmetallen sein Interesse, dessen chemische und morphologische Aspekte am Beispiel der anodischen Oxydation von Aluminium, Zink, Cadmium, Magnesium und Tantal umfangreichen Untersuchungen mit elektronenoptischen und elektrochemischen Methoden unterzogen wurden. Den Ergebnissen dieser Forschung ist eine Fülle wertvoller Einblicke in die Vorgänge beim anodischen Schichtwachstum und die Struktur der Oxybedeckung zu verdanken, welche als wesentliche Beiträge zum Verständnis der Eigenschaften passiver Metalloberflächen anzusprechen sind. Darüber hinaus wurden Fragen von eher technologischer Bedeutung, wie das Studium elektrometallurgischer Verfahren, in den von ihm bearbeiteten Problemkreis einbezogen.

Es braucht kaum betont zu werden, daß der Jubilar sich auch als Hochschullehrer einer außerordentlichen Beliebtheit

und Wertschätzung erfreut. Die selbstlose Hilfe und Förderung, die er allen seinen Studenten und Doktoranden angedeihen läßt, hat stets nicht nur die wissenschaftliche Schulung, sondern auch die Menschenbildung zum Ziel, was sicherlich eine der dankbarsten Aufgaben ist, die sich ein Lehrer in diesem Zeitalter der entpersönlichten Hochschule stellen kann. Möge es den Schülern Professor Hubers noch lange vergönnt sein, seine wissenschaftliche und menschliche Führung in Anspruch nehmen zu dürfen.

E. Sch.

Professor Ruzicka 80jährig

Am 13. September wird Prof. Dr. L. RUZICKA, emeritierter Ordinarius für organische Chemie der ETH in Zürich, seinen 80. Geburtstag feiern. Seine Persönlichkeit und seine Verdienste sind anlässlich des 70. Geburtstages in *Chimia* 11 (1957) 278 gewürdigt worden.

Die Redaktion entbietet dem bei den Chemikern der ganzen Welt wohlbekannten Jubilar die herzlichsten Glückwünsche und hofft, daß er noch lang so frisch und munter bleibe, wie er es heute ist.

Das Toxikologische Informationszentrum des Schweizerischen Apothekervereins

Am 25. Mai 1966 wurde das Toxikologische Informationszentrum des Schweizerischen Apothekervereins am Gerichtsmedizinischen Institut der Universität Zürich eröffnet (Telefonnummer des Zentrums: [051] 326666). Am 10. April 1967 erreichte der 3000. Anruf im Zusammenhang mit einer Vergiftung das Tox-Zentrum. Diese Zahl läßt für das kommende Betriebsjahr mindestens 5000 Anfragen erwarten!

Die Notwendigkeit dieses Schweizerischen Tox-Zentrums hat sich damit mehr als bestätigt. Mit einer Ausnahme haben sich sämtliche Kantone an das Zentrum gewandt, wobei die Westschweiz mit 15%, die italienisch sprechenden Täler mit 2% beteiligt sind. Allein 36% aller Anfragen stammten aus dem Kanton Zürich. Anrufe und Anfragen aus ganz Europa unterstreichen aufs eindrucklichste die Wichtigkeit des Zentrums.

Die primäre Zielsetzung im Sinne einer sofortigen Beratung des Arztes ist eindrucklich eingehalten worden, stammen doch etwa 74% aller Anrufe von Privat- oder Spitalärzten, während nur 16% von Laien herrühren; die übrigen Anfragen verteilen sich auf andere Medizinalpersonen und Behörden. Wie in den Vereinigten Staaten hat sich auch in der Schweiz gezeigt, daß rund 60% aller Intoxikationen bei Kindern unter fünf Jahren auftreten.

Sehr aufschlußreich ist die Statistik über die für die Vergiftungen verantwortlichen Mittel. So sind nur in 8% aller Fälle pflanzliche oder tierische Grundsubstanzen für die Vergiftungen verantwortlich, während 92% der Intoxikationen durch moderne Handelspräparate verursacht worden sind. Entgegen den Erwartungen machen die Medikamente bei den unfallmäßigen Vergiftungen weniger als die Hälfte dieser modernen Giftträger aus. Demgegenüber ist die Gefährdung durch Haushaltprodukte, technische Stoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel größer, als allgemein angenommen werden könnte.

Der Stiftungsrat und der Schweizerische Apothekerverein sprechen allen Mitarbeitern und Helfern ihren tiefempfundenen Dank aus. Der Leiter des Gerichtsmedizinischen Institutes der Universität Zürich, Professor F. SCHWARZ, hat die Tätigkeit des neuen Zentrums in jeder Hinsicht unterstützt, was zu ganz speziellem Dank verpflichtet.

Die Arbeit des medizinischen Leiters, Professor F. BORBÉLY, kann hier kaum genug gewürdigt werden. Es ist sein Verdienst, wenn das Tox-Zentrum in Zürich als eine der modernsten toxikologischen Auskunftsstellen auf der ganzen Welt bezeichnet werden kann. Auf seine Veranlassung hin wurden die Schweizer Ärzte aufgerufen, sämtliche Fälle von Intoxikationen dem

Zentrum zu melden. Mehr als 83% der vom Tox-Zentrum bearbeiteten Anrufe werden nachträglich durch schriftliche Berichte über den Verlauf der Vergiftung ergänzt. Auf Grund dieses für das Zentrum wohl wichtigsten Materials konnten bereits verschiedentlich veraltete oder in den Lehrbüchern in traditioneller Weise übernommene therapeutische Empfehlungen verbessert oder geändert werden. Der Hauptmitarbeiter im Tox-Zentrum, J.P. LORENT, verdient einen ganz besonderen Dank. Die vielen technischen Einrichtungen, die nach verschiedensten Gesichtspunkten angelegten Karteien, die statistische Verarbeitung sämtlicher Daten und noch vieles andere sind mehrheitlich sein Werk. Großer Dank gebührt auch den diensttuenden Ablösungsärzten, die besonders nachts und an Sonntagen ihre verantwortungsvolle Tätigkeit ausüben.

Dem Schweizerischen Apothekerverein, als Initiant und vorläufig einzigem Träger des Zentrums, wird bereits im kommenden Betriebsjahr eine große finanzielle Unterstützung durch alle Kantone zuteil werden. Ein Sanitätsdirektor wird die Interessen und Postulate der Kantone in Zukunft im Stiftungsrat des Tox-Zentrums vertreten. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hat, in Würdigung der großen Leistung, ebenfalls beschlossen, sich an den Arbeiten des Tox-Zentrums zu beteiligen, was im voraus herzlich verdankt sei.

Die gesteckten Ziele sind unverändert: Primär bleibt die immer bessere und schnellere Information bei akuten Vergiftungen, daneben zeichnet sich auf Grund der immer größer werdenden Dokumentation die Möglichkeit ab, Empfehlungen für

Präventivmaßnahmen, ja sogar allgemein aufklärende Orientierungen für die breite Öffentlichkeit auszuarbeiten.

In diesem Sinne blicken der Stiftungsrat und der Schweizerische Apothekerverein stolz und dankbar auf die heilbringende Tätigkeit im ersten Betriebsjahr zurück, und hoffen zuversichtlich, auch in der Zukunft im gleichen Sinne wirken zu können.

Eidgenössische Technische Hochschule. Es haben sich habilitiert: Dr. MICHEL ANDRÉ für Mathematik, Dr. WILLY WÖFLI für Physik und Dr. HERBERT ZUBER für Molekularbiologie chemischer Richtung.

Ernennung eines wissenschaftlichen Beraters. Das Eidgenössische Politische Departement hat CHARLES TAVEL, dipl. Ingenieur-Chemiker und Doktor der Naturwissenschaften der ETH, zum wissenschaftlichen Berater der Schweizerischen Botschaften in Washington und Ottawa, mit Sitz in Washington, ernannt. Zu Beginn seiner beruflichen Laufbahn war Dr. TAVEL in der chemischen Industrie tätig. Er beteiligte sich sodann an der Schaffung des Batelle-Instituts in Genf und versah in diesem den Posten des stellvertretenden Generaldirektors und des Direktors für technisch-wissenschaftliche und makro-wissenschaftliche Forschung. Er wird seine Funktion in Washington im September dieses Jahres aufnehmen.

Ehrung. Die Société Chimique de France hat Dr. G. FRITZ, Professor und Direktor des Instituts für anorganische Chemie der TH Karlsruhe, die Lavoisier-Medaille verliehen.

Informations Informationen Notizie

Chemische Gesellschaft Freiburg. In Anwesenheit zahlreicher Vertreter der Universität Freiburg, der chemischen Industrie des Kantons und Gäste der benachbarten Universitäten Bern, Lausanne und Neuenburg wurde am 12. Juni 1967 in einer Gründungssitzung im Chemischen Institut der Universität Freiburg die Chemische Gesellschaft Freiburg (Société Fribourgeoise de Chimie) ins Leben gerufen. Sie stellt eine Gemeinschaft dar, welche zur Erweiterung des Wissens auf dem Gebiet der Chemie und der Nachbarwissenschaften zu Vorträgen oder andern Veranstaltungen unverbindlich einlädt. Die Interessen der Gesellschaft werden von einem Arbeitskomitee wahrgenommen, das sich paritätisch aus Vertretern der Universität und der chemischen Industrie des Kantons Freiburg zusammensetzt. In dieses Komitee sind für die nächsten zwei Jahre gewählt worden: Prof. Dr. E. GIOVANNINI, Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Präsident), Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg, Prof. Dr. E. SCHUMACHER, CIBA Photochemie, Freiburg, und Dr. W. DEUSCHEL, CIBA Photochemie, Freiburg (Sekretär). An der Gründungsversammlung sprach Professor H. KUHN, Universität Marburg, über «Energie und Elektronenübergang in monomolekularen Schichtsystemen». Am 4. Juli hielt Professor H. PRINZBACH, Universität Lausanne, ein Referat über das Thema «Cycloadditionen mit Bis-homo-cyclobutadien-Derivaten». Die Aktivität der Chemischen Gesellschaft Freiburg wird im kommenden Wintersemester fortgesetzt. Die Vorträge sollen in etwa 14-tägigem Zyklus, jeweils Dienstag nachmittags um 17.00 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg stattfinden.

Tagungen der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie führt in nächster Zeit die beiden folgenden Tagungen durch: Am 19. Oktober 1967 im Institut für exakte Wissenschaften in Bern eine Tagung über «Radioisotope in der Chemie» mit Referaten von Prof. Dr. M. OESCHGER, Prof. Dr. P. LERCH und PD Dr. P.

JORDAN. — Am 26. Oktober 1967 in Zürich ein 1. SVA-Kolloquium «Great Britain — An alternative economic source for enriched uranium fuel». Das Hauptreferat wird von Dr. N. L. FRANKLIN, Deputy Managing Director der U.K. AEA Production Group, gehalten, und eine Reihe weiterer führender Fachleute der AEA werden zur Beantwortung von Fragen zur Verfügung stehen. Programm und Anmeldung: Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern.

3. *Internationales Symposium über metallorganische Verbindungen.* In der Zeit vom 28. August bis 1. September 1967 findet in München das 3. Internationale Symposium über metallorganische Verbindungen statt, das von der Gesellschaft Deutscher Chemiker organisiert und von der IUPAC unterstützt wird. Auskunft bei Dr. W. FRITSCH, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik. Die Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik und die Hauptgruppe «Technikgeschichte» des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 4. bis 8. September 1967 die 50. Jahresversammlung mit Vortragstagung im Verkehrsmuseum in Nürnberg. Das Tagungsprogramm beginnt am 5. September. Die Stadtbibliothek Nürnberg veranstaltet anlässlich der Tagung eine Ausstellung mit dem Titel «Medizin, Naturwissenschaft und Technik in Drucken und Handschriften des 15. bis 17. Jahrhunderts». Das Germanische Nationalmuseum wird eine Sonderausstellung «Aus der Geschichte der Heilkunst» zeigen. Näheres ist zu erfahren durch den Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

Tagung Oberflächenschutz mit organischen Werkstoffen. Die VDI-Fachgruppe Kunststofftechnik des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet am 14. und 15. September 1967 in Mannheim diese Tagung. Sie bildet den Abschluß des Richtlinienwerks mit gleichem Thema (VDI 2531-2539). Ziel der Tagung ist es, die zahlreichen Möglichkeiten, jedoch auch die Grenzen der Anwendung organischer Werkstoffe im technischen Kor-

rosionsschutz zu kennzeichnen. Anmeldungen sind zu richten an den Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Fachgruppe Kunststofftechnik, 4 Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

Reinhaltung der Luft. Die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet vom 24. bis 26. Oktober 1967 im Deutschen Museum in München eine Tagung mit dem Thema «Schwerpunkte der Emissionsbekämpfung». Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

Internationaler Kongreß über die Technische Anwendung des Vakuums in der Metallurgie. Dieser Kongreß findet vom 13. bis 17. November 1967 im Europa-Haus in Straßburg statt. Internationale Experten aus allen Industrienationen werden über folgende Themengruppen vortragen: Thermodynamik und Kinetik vakuum-metallurgischer Prozesse. Eigenschaften vakuumbehandelter Metalle. Schmelzen und Gießen von Stahl. Neu- und Weiterentwicklungen vakuummetallurgischer Anlagen. Aufbringung von Schutzschichten durch Bedampfen im Vakuum. Analyse vakuumgeschmolzener Metalle. Auskunft sowie das vollständige Programm sind erhältlich bei der Deutschen Arbeitsgemeinschaft Vakuum, Graf-Recke-Straße 84, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

Journées Internationales de Chimie Analytique. Dieses Kolloquium mit dem Thema «Progrès récents en analyse chimique et leurs applications industrielles» findet vom 14. bis 17. November 1967 unter den Auspizien der Société Chimique de Belgique in Brüssel statt. Anfragen sind zu richten an das Comité exécutif du Colloque, Secrétariat de l'I.I.F. – I.M.C., avenue Emile-Gryzon 1, Bruxelles 7 (Belgique).

Internationale Brüsseler Messe. Die 41. Brüsseler Messe findet vom 20. April bis 1. Mai 1968 in den Centenaire-Hallen in Brüssel statt.

CITCE. Die 19. Tagung des Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique (CITCE) wird vom

22. bis 27. September 1968 in Detroit (Michigan, USA), durchgeführt werden. Interessenten wenden sich an das Generalsekretariat des CITCE, Dr. H. TANNENBERGER, Institut Batelle, Centre de recherche de Genève, route de Drize 7, 1227 Carouge-Genève.

6. Internationales Symposium für Mikrochemie. In Graz (Österreich) findet vom 7. bis 11. September 1970 ein 6. Internationales Symposium für Mikrochemie statt. Auskunft erteilt die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz.

VDI-Handbuch Kunststofftechnik. Das VDI-Handbuch *Kunststofftechnik* des Vereins Deutscher Ingenieure ist erschienen. Es enthält alle VDI-Richtlinien die in der Fachgruppe «Kunststofftechnik» erarbeitet wurden. Der fortschreitenden Entwicklung der Kunststofftechnik folgend, wird das Richtlinienwerk ständig durch neu hinzukommende Richtlinien ergänzt werden und bietet dem Leser eine dem heutigen Stand der Technik angepaßte Informationsquelle. Es ist erschienen im Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1, und wird über den Beuth-Vertrieb GmbH, Burggrafenstraße 4-7, D-1 Berlin 30, und Friesenplatz 16, D-5 Köln 1, ausgeliefert. Auf Anforderung übersendet der VDI-Verlag ein Verzeichnis der bisher erschienenen VDI-Richtlinien und VDI-Handbücher.

Leybold-Heraeus GmbH & Co. Die auf dem Hochvakuumgebiet tätigen Firmen E. Leybolds Nachfolger KG, Köln, und Heraeus Hochvakuum GmbH, Hanau, haben beschlossen, am 1. Juli 1967 zu fusionieren. Der neue Firmenname lautet Leybold-Heraeus GmbH & Co. mit Sitz in Köln. Die Lieferprogramme beider Firmen werden in der neuen Firma fortgeführt. Dies gilt auch für die physikalischen Lehrgeräte der Firma E. Leybolds Nachfolger. Die Schweizer Niederlassung der Firma E. Leybolds Nachfolger in Bern wird das Lieferprogramm der neuen Firma führen.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

7. und 8. September 1967 in Brunnen

Zu diesem Symposium (Programm siehe *Chimia 21* [1967] 407, Nr. 7 vom 20. Juli) laden wir ganz besonders auch die Studierenden der Hochschulen und der höheren technischen Lehranstalten ein.

Die Studentenmitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten Teilnehmerkarte und Tagungsheft kostenlos. Studierende bezahlen für Karte und Heft den reduzierten Beitrag von Fr. 15.– (ordentlicherweise Fr. 50.–).

Bezug dieser Karten erfolgt durch schriftliche Bestellung beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, oder an der Informationsstelle in der Aula des Kongreßhauses in Brunnen.

Neue Mitglieder

Gysin Walter, dipl. Chemiker, Häisingerstraße 35, 4055 Basel
Jaggi-Cerutti Robert, dipl. Chemiker, Lindenweg 15, 4052 Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 25. Februar 1967 in Fribourg

E. HAVINGA (Laboratory of Organic Chemistry, Leiden, The Netherlands), *Photoreactions of aromatic molecules*

In this lecture attention centered mainly on the substitution reactions at aromatic ring carbon atoms, which occur upon

illumination of aromatic compounds in solutions containing suitable nucleophilic or electrophilic reagents. The starting point of the growing interest in this field lies in the discovery, made some 10 years ago, of the photohydrolysis of nitrophenylesters (phosphates and sulphates) and -ethers (nitroanisoles). The experimental data support the idea that the reactions are induced by $\pi\text{-}\pi^*$ absorption of the aromatic compounds and that they probably start from the lowest excited singlet (S_1) state.

At the moment several classes of photosubstitutions are known, offering new synthetic possibilities on top of their theoretical interest:

1. nucleophilic photosubstitution of the alkoxygroup in phenyl-ethers by OH^- , amines, NH_3 , CN^- ; or Cl^- , Br^- and NO_2^- -substituents by OH^- and by amines.
2. electrophilic photosubstitution of aromatic hydrogen by deuterium (D^+).
3. photoamination of nitrobenzene, nitrochlorobenzenes, dinitrobenzenes in liquid ammonia.

In the reactions of class 3, discovered very recently, the substitution pattern is in agreement with the classical *ortho-para* activation (or desactivation-) rule, well known from the normal "thermal" aromatic substitution reactions.

In classes 1 and 2 there is also a well defined substitution pattern, that, however, deviates from the *ortho-para* activation principle. A characteristic *meta* (des) activation or *ortho-meta* (des) activation is found.

Approximative calculations seem to indicate that localisation energies in the S_1 states do not govern the substitution in the photosubstitutions of class 1 and 2. A better lead is obtained by electron-density calculations, e.g. according to the Pariser-Parr-Pople M.O. method. In many cases there is a striking correspondence between the rate of photosubstitution and the calculated charge at the ring carbon atom. This suggests that the reactions start from the S_1 state of the aromatic and then follow a pathway down e.g. to the classical (unexcited) σ -complex, from where either formation of final product or return to the starting material may take place. Such a course is illustrated schematically in Fig. 1.

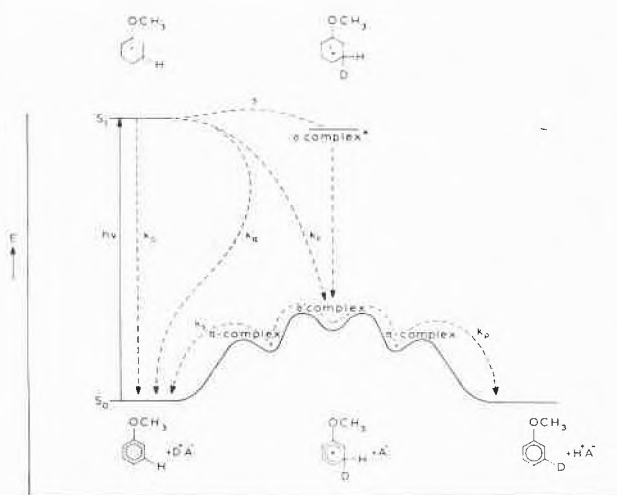


Fig. 1. Tentative schematic representation of free energy relationships in aromatic photosubstitution (photodeuteration of anisole)

The substitution selectivity is thus effected mainly by the electrostatic interaction between the (charged) substituting reagent and the electrical charge at the (*ortho*, *meta* or *para*) ring carbon. Of course, "proximity" effects (in the case of *ortho* substitution), interaction with the solvent etc. will also play a role. From a kinetic point of view it may be noticed that the linear relationship between $1/\Phi$ and $1/[R]$ (R = reagent) to be expected if a scheme of the type represented in Fig. 1 obtains, is experimentally confirmed. Moreover, the minimum concentration of reagent required for a non-negligible quantum yield is of such an order of magnitude (0.01 to 0.1 molar), that the encounter frequency between aromatic molecule and reagent is high enough for a bimolecular reaction in the S_1 state: an excited molecule (S_1) will then during its lifetime (10^{-8} to

10^{-9} sec) have a good chance of encountering a reagent molecule.

In support of the scheme given flash experiments revealed the occurrence of intermediates with lifetimes of ~ 0.1 sec, which may correspond to σ - and π -complexes.

Finally, Fig. 1 also suggests a possible reaction pathway for the recently found reaction of class 3. Here the reagent is neutral and present in high concentration. It may be hypothesized that in this category the primary reactionstep of combination of excited aromatic and substituting reagent is rather unselective. The selectivity would appear in the subsequent (thermal) product forming steps (e.g. the conversion of the σ -complex into final product or starting material). The light energy would function more or less as an elevator which brings the system to an energy level high enough to reach the various unstable intermediate states (σ -complexes) without much discrimination. The thermal follow-up reactions then give rise to the quantum yield pattern that is akin to what should be expected for a completely thermal substitution process.

Summarized by the author

Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 21. März 1967

Dr. med. K. H. WINTERHALTER (Laboratorium für Molekularbiologie der ETH, Zürich), *Der Zusammenbau des Hämoglobinmoleküls*

Der menschliche Erythrozyt enthält drei normale Hämoglobine: nämlich Hämoglobin A, bestehend aus 2 α - und 2 β -Polypeptidketten (rund 97% des gesamten Hämoglobingehaltes der Zelle); Hämoglobin A₂, bestehend aus 2 α - und 2 δ -Ketten (2 bis 3%), sowie Hämoglobin F mit der Formel $\alpha_2\gamma_2$. Beim erwachsenen Menschen sind nur Spuren von Hämoglobin F vorhanden, während der Erythrozyt des Neugeborenen sehr viel Hämoglobin F enthält. Allen normalen menschlichen Hämoglobinen ist demzufolge die α -Kette gemeinsam, während sie sich in der Zusammensetzung der «nicht α »-Kette unterscheiden. Jede Polypeptidkette trägt ein Häm (Fe^{++}) als prosthetische Gruppe. Es ist auch auffallend, daß sich das Hämoglobin immer aus Paaren von Polypeptidketten zusammensetzt und daß bis jetzt, mit zwei möglichen Ausnahmen (HbF₁ und HbYpsi) noch nie Hämoglobin beobachtet wurde mit beispielsweise der Formel $\alpha\alpha\beta^A\beta^S$, obwohl dies in einem für Hämoglobin S heterozygoten Individuum ohne weiteres zu erwarten wäre. Zwei Erklärungen für dieses Phänomen werden zur Zeit von den Wissenschaftlern diskutiert:

1. die räumliche Unmöglichkeit, ein solches Molekül zu formen;
2. daß infolge der Eigenschaft des Hämoglobintetramers, sich in Dimere zu teilen, Hämoglobin $\alpha\alpha\beta^A\beta^S$ in zwei ungleiche Hälften, nämlich $\alpha\beta^A$ und $\alpha\beta^S$, zerfällt. Diese beiden ungleichen Hälften würden dann im Verlauf der elektrophoretischen Analyse räumlich voneinander entfernt und hätten daher gar keine Gelegenheit, sich mit einem ungleichen Halbmolekül wieder zu vereinigen, so daß möglicherweise ein solches Hämoglobin in der Zelle vorhanden wäre und es aber durch die analytische Methode zerstört würde.

Im Verlauf der letzten Jahre ist es uns gelungen, zu zeigen, daß die normale rote Blutzelle Hämoglobinpolypeptidketten enthält, deren spezifische Bindungsstelle für Häm nicht besetzt ist (rund 0,2% aller spezifischen Bindungsstellen). Eingehende Studien von künstlich hergestelltem Hämoglobin-A-Apoprotein ergaben, daß es sich um ein Molekül mit dem Molekulargewicht von 31 000 (= $\frac{1}{2}$ des Proteinanteils des Hämoglobins) und der Zusammensetzung $\alpha\beta$ handelt. Wir haben uns deshalb gefragt, in welcher Reihenfolge die Rekombination der prosthetischen Gruppe mit dem Apoprotein erfolgt, ob es sich um Alles-oder-nichts-Phänomen handelt, oder ob es Zwischenstufen mit der

Zusammensetzung 1 Häm pro 4 Polypeptidketten, 2 Häm pro 4 Polypeptidketten und 3 Häm pro 4 Polypeptidketten gebe. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Ladungsverhältnisse konnten alle drei Zwischenstufen in der Stärkegel-Elektrophorese nachgewiesen werden, und die quantitativ begünstigte Zwischenstufe mit vermutlich 2 Häm pro 4 Polypeptidketten wurden in größeren Mengen mit Säulenchromatographie auf CM-Sephadex dargestellt. Gel-Filtrationsanalysen sowie eingehende Untersuchungen in der Ultrazentrifuge ergaben ein Molekulargewicht für diesen Stoff (intermediary compound II = ICII), entsprechend dem des Hämoglobinmoleküls; es handelt sich also ohne Zweifel um ein Tetramer. Um abzuklären, an welchen Polypeptidketten das Häm sitzt, wurde ICII durch Zugabe von radioaktivem Häm zu Hämoglobin vervollständigt. Trennung der beiden Polypeptidketten ergab, daß alle Radioaktivität in die β -Ketten-Fraktion inkorporiert war, was bedeutete, daß alle spezifischen Bindungsstellen für Häm auf den α -Ketten im Moment der Zugabe von radioaktivem Häm bereits besetzt waren. Wurde ICII aus Globin und radioaktivem Häm hergestellt und das so entstandene radioaktive ICII mit nichtmarkiertem Häm in Hämoglobin übergeführt, konnte die Radioaktivität nur in der α -Ketten-Fraktion nachgewiesen werden. Mit anderen Worten, im Moment der Zugabe des nicht-radioaktiven Häms waren alle spezifischen Bindungsstellen für Häm auf den β -Ketten frei.

Die richtige Formel ICII lautet deshalb $\alpha^2\beta^2$, woraus sich die richtige Formeln für ICI und ICIII ableiten lassen. Es konnte auch gezeigt werden, daß Hämaustausch durch die Gegenwart von Liganden verunmöglicht wird, während er ohne Liganden von den β -Ketten des Methemoglobins an die α -Ketten von freien Globinen sehr rasch stattfindet. Es ist daher bewiesen, daß die α -Ketten eine größere Affinität für das Häm besitzen als die β -Ketten. Da Häm die Synthese von Globin in zellulären und zellfreien Systemen stark stimuliert, liegt die Vermutung nahe, daß diese Beobachtung für die Synchronisation der Polypeptidsynthese in der Zelle von größter Wichtigkeit ist und daß sich durch ein auf Grund dieser Beobachtungen postuliertes Regulationsmodell die Hämoglobinmuster sowohl der α - wie auch der β -Talasämie erklären lassen. Der Einbau der prosthetischen Gruppe in die Polypeptidketten geht mit einer Änderung ihrer Sekundärstruktur einher und führt zu einer Vereinigung von $2\alpha\beta$ Untereinheiten zu einem tetrameren Molekül. Dieses System erlaubt uns deshalb, eine allosterische Transition mit fünf Zwischenstufen zu beobachten. Auch besteht nun die Möglichkeit, die Häm-Häm-Interaktion im Hämoglobinmolekül genau zu studieren und durch Verwendung von Hämderivaten die Bedeutung der Hämseitenketten in diesem Phänomen zu untersuchen. *Autoreferat*

Gesellschaft der Schweizerischen Amts- und Spital-Apotheker

Generalversammlung vom 27./28. April 1967

Referat eines Vortrages von Dr. J.-P. BERTSCHINGER (Bern),
Suchtstoffprobleme in internationaler Sicht

Die internationale Betäubungsmittelkommission der UNO (nachstehend Kommission genannt) hat sich bekanntlich mit zahlreichen Fragen, die im Zusammenhang mit der Kontrolle der Suchtstoffe stehen, zu befassen.

Ein wichtiges Kapitel ist der ungesetzliche Handel. Es scheint, daß dieser Handel in erster Linie durch Opium, das sich in illegalem Besitze befindet, gespiesen und durch heimliche Fabrikanten in den Produktionsländern aufgearbeitet wird. Die wichtigsten Stoffe, die auf dem illegalen Markte erscheinen, sind immer noch *Morphin* und *Heroin*. Der Opiumzentrausschuß schätzt die Menge, die außerhalb der Kontrolle verwendet wird, auf 1000 t; diese stammen in erster Linie von unkontrollierten Kulturen in Südostasien. Weitere 200 t kom-

men aus Ländern, welche die Kontrollmaßnahmen zwar richtig anwenden, in denen jedoch ein Teil der Ernte von Schmugglern aufgekauft wird. Im übrigen ist auch bekannt, daß beträchtliche Mengen Opium illegal in zahlreichen andern Gegenden (Mittlerer Osten, Lateinamerika, Nordafrika) hergestellt werden. Der Ausschuß zieht den Schluß, daß das für den illegalen Handel zur Verfügung stehende Opium die für medizinische Zwecke benötigte Menge, welche jährlich ungefähr 1300 t beträgt, wahrscheinlich sogar übersteigt. Diese angenommenen 1200 t unkontrolliertes Opium können in rund 120 t Morphin oder etwas mehr Heroin verarbeitet werden; damit können 12 Milliarden therapeutische Dosen Morphin oder 24 Milliarden Dosen Heroin hergestellt werden.

Bei den Kokablättern ist die Lage kaum besser; die jährliche Ernte in Südamerika wird auf rund 32 000 bis 38 000 t geschätzt, welche zum größten Teil von den Bewohnern der Anden gekauft wird. In Kokain umgerechnet, ergibt dies Mengen von 80 bis 192 t; im Gegensatz dazu werden zu medizinischen Zwecken rund 1,3 t verwendet. Aus diesen Zahlen kann man sich ein Bild über den Umfang des illegalen Handels mit Kokablättern machen; am meisten betroffen sind die Länder Bolivien und Peru. In Peru werden z.B. Kokablätter von rund 800 000 Personen gekaut; durchschnittlich werden pro Person und Tag 30 g verwendet.

Es ist klar, daß in solchen Fällen auch andere internationale Organisationen ihre Hilfe zur Verfügung stellen müssen; so beabsichtigt die FAO, in Südamerika verschiedene Sanierungsprojekte durchzuführen. Es sind unter anderem verschiedene Strukturänderungen in der Landwirtschaft sowie der Versuch einer Industrialisierung der betreffenden Gebiete geplant. Um diese Frage näher prüfen zu können, nahm die Kommission eine Entschliessung an, in welcher dem Wirtschafts- und Sozialrat empfohlen wird, den südamerikanischen Staaten, in denen Kokablätter mißbräuchlich verwendet werden, technische Hilfe zu gewähren.

Auch das Hanfkraut und dessen Harz werden von Millionen von Personen mißbräuchlich verwendet. Besonders betroffen scheint Libanon zu sein, das offenbar auch andere Staaten beliefert. In Kanada und den Vereinigten Staaten von Noramerika haben sich Organisationen gebildet (wie z.B. die LEMAR = Legalisation of Marihuana), die sich zum Ziele gesetzt haben, die Verwendung von Marihuana-Zigaretten gesetzlich zu erklären. Im übrigen ist zu bemerken, daß auch in der Schweiz in letzter Zeit immer wieder Fälle von mißbräuchlicher Verwendung von Haschisch aufgedeckt werden; dies steht in direktem Zusammenhange mit der hohen Zahl von Fremdarbeitern, die wir beherbergen. Bedenklich ist es, daß oft auch Schweizer Bürger in den Schmuggel hineingezogen werden.

Die Kommission hat sich auch mit den Ursachen der Sucht auseinandergesetzt. In den Vereinigten Staaten gehören z.B. 85% der Süchtigen zu den untersten Bevölkerungsschichten und sind kriminell veranlagt; dies trifft für die europäischen Staaten nicht zu. Das Suchtproblem ist selbstverständlich mit der menschlichen Natur verknüpft, dabei spielen zweifelsohne die Veranlagung, das Milieu, wirtschaftliche und soziale Faktoren, die Religion, die Erziehung sowie die tiefreichenden philosophischen und ideologischen Strömungen unserer Zeit eine nicht zu unterschätzende Rolle. Es wird kaum möglich sein, die verschiedenen Ursachen der Sucht auf einen Nenner zu bringen, sind doch z.B. der Raucher in einer Opiumhöhle im Fernen Osten, der Araber, der mit Haschisch Wunderträume erlebt, der schlechtbezahlte Südamerikaner, der statt einer kräftigen Nahrung tagtäglich Kokablätter, die ihm vielleicht sein Arbeitsgeber an Stelle eines Barlohns gibt, kauen muß, um auf 4000 m Meereshöhe arbeiten zu können, und z.B. der Sportler, der zur Leistungssteigerung zum «Doping» greift, nicht unbedingt miteinander zu vergleichen, außer, daß alle eins gemeinsam haben, nämlich in einen Zustand zu gelangen, der ohne Hilfsmittel vielleicht unerreichbar wäre.

Es wird immer die Frage gestellt, warum eigentlich der illegale Handel derartige Auswüchse zeigt. Nach Ansicht der Kontrollinstanzen sind hier verschiedene Gründe aufzuführen: der Mangel an Interesse der einzelnen Regierungen, die das Problem der Sucht verharmlosen, die Lücke in den statistischen Angaben, welche den internationalen Organen zu machen sind – oft werden sogar falsche Angaben gemacht –, die Unfähigkeit der verschiedenen Regierungen, ein einwandfreies Kontrollsystem aufzubauen, eine mangelnde internationale Zusammenarbeit (klassisches Beispiel: arabische Staaten: Israel!), Bestechung von hohen Beamten, so daß die Schmuggler freie Hand haben.

Ein anderes Beispiel zeigt jedoch, wie gezielte Maßnahmen zum Ziele führen können; so ist es der Regierung von Iran gelungen, die Zahl der Süchtigen, die 1955 1,5 Millionen betrug, auf nunmehr 200 000 herabzusetzen.

Es ist klar, daß die internationalen Instanzen jedem in wirtschaftlicher Entwicklung stehenden Staate kategorisch abraten, neue Opiumkulturen anzulegen. Die Welthandelspreise sind nicht derart hoch, daß sich ein Anbau, der im übrigen sehr arbeitsintensiv ist, lohnen würde.

36% des zur Herstellung gelangenden Morphins werden aus Mohnstroh gewonnen. Die Produktion von Heroin beträgt noch 50 kg. Der Delegierte Indiens erklärte, daß in seinem Lande 1966 nur noch 13 000 ha dem Opiumbau dienten, während es 1963 noch 35 000 ha waren. Im übrigen machte der indische Vertreter noch darauf aufmerksam, daß eine Anbaufläche von insgesamt 30 000 ha genügend wäre, um den Weltbedarf an Opium, der gegenwärtig ungefähr 1200 t beträgt, zu decken. Der Vertreter der USA ging sogar weiter und äußerte die Ansicht, daß vielleicht einmal die Zeit kommen wird, da der Anbau der Mohnpflanze überhaupt verboten werden kann, weil unterdessen sämtliche Betäubungsmittel natürlicher Herkunft durch solche auf synthetischem Wege gewonnene ersetzt werden können. Ob damit das Problem des illegalen Handels gelöst würde, ist sehr zweifelhaft, da die Mengen, die aus kontrollierten Kulturen stammen und die in den Schmuggelhandel gelangen, erwiesenermaßen nicht bedeutend sind.

Die Weltgesundheitsorganisation hat vor zwei Jahren vorgeschlagen, die bisher verwendeten Bezeichnungen «Sucht» und «Gewöhnung» durch das Wort «Abhängigkeit» zu ersetzen. Dadurch sollte es möglich werden, verschiedene Abhängigkeitstypen genau zu umschreiben, ohne daß der Grad der Gefährdung der öffentlichen Gesundheit oder die Notwendigkeit einer bestimmten Kontrolle zum Ausdruck kommt. Vorläufig wurden fünf Abhängigkeitstypen vorgeschlagen, nämlich solche des Morphins, des Kokains, des Cannabis, der Barbiturate und des Amphetamins.

Betrüblich ist, wie der illegale internationale Handel mit Weckaminen offenbar in bedeutendem Maße zunimmt und daß er sogar in einigen Gebieten die Betäubungsmittel, die ja sehr streng kontrolliert werden, zu ersetzen droht. In zahlreichen Ländern wird die Rezeptpflicht für diese Präparate nicht eingehalten. So berichtete der Beobachter Schwedens, daß sich die zuständigen Behörden immer mehr mit der Weckaminsucht zu befassen haben und daß die betreffenden Präparate erwiesenermaßen illegal von Ferienreisenden aus dem Ausland eingeführt werden. Schweden befürwortet deshalb das sofortige Ergreifen von internationalen Maßnahmen. Die USA und das Vereinigte Königreich haben nationale Bestimmungen in Kraft gesetzt, welche es ihnen erlauben, diese Stoffklasse unter eine Kontrolle zu stellen, die derjenigen der Betäubungsmittel sehr ähnlich ist. In der Bundesrepublik Deutschland stehen sogar zwei Weckamine unter der eigentlichen Betäubungsmittelkontrolle. Sollten von den internationalen Organen Kontrollmaßnahmen betreffend die erregenden und beruhigenden Heilmittel beschlossen werden, müßten wir in der Schweiz die Frage prüfen, welche Folgen wir einer derartigen Empfehlung aus Genf geben wollen.

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 18. Mai 1967

HANS J. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Mechanochemische Modelle der Muskelfunktion*

Wir kennen heute den morphologischen Aufbau der Skelettmuskeln dank dem Einsatz von Elektronenmikroskopie und der Röntgenkleinwinkelstreuung recht genau. Die Aufklärung des chemischen und physikalischen Mechanismus der Muskelkontraktion ist aber bis heute noch nicht zu einem einheitlichen und einfachen Bild kondensiert worden.

Im Rahmen der Thermodynamik ist es möglich, die Vorgänge bei der Muskelkontraktion entweder rein phänomenologisch zu diskutieren oder sie mit Hilfe der statistischen Betrachtungsweise modellmäßig durchzudenken. Ein einfaches physikalisch-chemisches Modell, das den morphologischen Gegebenheiten der Skelettmuskulatur Rechnung trägt, kann wie folgt beschrieben werden: Zwei Stäbe gleicher Länge sollen parallel zueinander liegen und sollen in ihrer Längsrichtung so gegeneinander verschoben sein, daß sie sich in ihrer Querschnittsprojektion teilweise überlappen. Ein bivalentes, brückenbildendes Reagens kann die beiden Stäbe, die je N reaktive Stellen besitzen sollen, gegenseitig verbinden. Das Ausmaß der Überlappung der beiden Stäbe und die Anzahl der gebildeten Brücken wird abhängig von der Häufigkeit des Brückenbildners im Einbettungsmilieu, vom Energieinhalt der gebildeten Brücken, von der energetischen Wechselwirkung des Brückenbildners mit den nicht überlappenden reaktiven Stellen der Stäbe und von der Kraft, die aufgewendet werden muß, um die Stäbe in einer bestimmten Stellung zu halten. Betrachten wir ein solches Modell als chemisch abgeschlossenes System, so kann man mit Hilfe von statistischen Rechnungen Beziehungen zwischen der Kraft (Ordinate) und der Länge bei konstanter Temperatur erhalten. Bei sehr kleiner oder sehr großer Menge des Brückenbildners im System entsprechen diese Beziehungen denjenigen des ruhenden Muskels; die Krümmungszentren liegen oberhalb der Kurven. Bei mittlerer Menge des Brückenbildners berechnet man hingegen modellmäßig die mechanischen Charakteristika des angeregten, aktiven Muskels, die Kraft-Längen-Beziehungen sind der Längsnachse zugekrümmt. Die maximale Spannungsentwicklung zwischen einem ruhenden und aktiven Modell beträgt bei einer Dichte der reaktiven Stellen von 10^{17} Stellen pro cm^2 , wie sie elektronenmikroskopisch bestimmt wurde, und einer Brückenenergie von 10 kcal/Mol etwa $1,2 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$; sie entspricht somit ungefähr den physiologisch beobachteten Werten. Eine Energie von 10 kcal/Mol vermag ATP bei der Hydrolyse zu ADP und freiem Phosphat dem System zur Verfügung zu stellen; man weiß, daß diese Hydrolyse bei der Muskelkontraktion eine wichtige Rolle spielt.

Ob sich die berechneten quasistatischen Prozesse in den kontraktilelementen innerhalb von endlichen Zeiten auch tatsächlich abspielen, muß mit Hilfe von kinetischen Vorstellungen diskutiert werden. Ein Gleiten der beiden Stäbe übereinander ist nur möglich, wenn die Brücken in einem dynamischen Gleichgewicht gebildet und wieder zerstört werden. Besteht ein Kraftgradient entlang den Stäben, so wird beim Aufgehen einer Brücke ein Kraftausgleich innerhalb eines Stabstückes stattfinden, und der Schwerpunkt dieses Stückes wird im Zeitmittel in Richtung zur größeren Kraft hin verschoben werden. Mit Zahlenwerten für die mittlere Lebensdauer der Brücken (10^{-5} sec), für den Elastizitätsmodul des A-Stabes (10^7 dyn/cm^2), für den Abstand zwischen den Brücken (10^{-6} cm) erhält man bei einer Spannungsdifferenz von $1,2 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ über den kontraktilelementen eine relative Gleitgeschwindigkeit von 10^{-2} cm/sec . Man weiß, daß ein Aktinfilament, dessen Länge etwa 1μ beträgt, im Muskel innerhalb von etwa 10^{-2} sec in die Myosinfäden hineingleitet. Die berechneten

quasistatischen Vorgänge des Modells können sich daher innerhalb der physiologischen Kontraktionszeiten abspielen.

Mit Hilfe des statistischen Modells, das gewisse morphologische Merkmale der Skelettmuskulatur enthält, ist es somit möglich, den Mechanismus von Prozessen, bei welchen chemische Energie in mechanische Arbeit umgewandelt wird, zu erklären. Wie weit sich aber der Zustand eines natürlichen oder künstlichen kontraktiven Systems mit Hilfe eines solchen Modells beschreiben läßt, wird durch Versuche an künstlichen kontraktiven Systemen in Frage gestellt. Man findet nämlich experimentell, daß die Länge eines derartigen Systems (z. B. Netzwerke aus Polyacrylsäure) keine Zustandsfunktion der Entropie, Kraft und der chemischen Potentiale ist. Aus theoretischen Betrachtungen folgt aber, daß quasistatisch vorgenommene Längenänderungen zu einem Längenpotential führen, analog wie den reversibel zugeführten Wärmemengen Entropieänderungen zugeordnet werden können. Diese Erweiterung der thermodynamischen Systeme über entropiekonforme, fluide Medien hinaus scheint mir zukunftsweisend für unser Verständnis der Zustände von hochorganisierten, kondensierten Systemen zu sein.

Autoreferat

Sitzung vom 8. Juni 1967

Prof. Dr. HANS MARTIN (Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Kiel), *Eigentliche und uneigentliche Lösungsreaktionen**

Da die molekulartheoretische Beschreibung des Aktivierungsprozesses bei Lösungsreaktionen, weil hier die reagierenden Teilchen dauernd mit Lösungsmittelmolekeln in Berührung stehen, ungleich schwieriger ist als bei Gasreaktionen, ist es von Interesse, Lösungsreaktionen an ihre korrespondierende Gasreaktion anzuschließen. Wenn zwischen dem aktivierten Komplex $X^\ddagger$ und den Reaktanten A, B, ... einer Reaktion $\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow \text{Produkte}$ Gleichgewicht besteht und die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion der Konstanten $K^\ddagger$ des Aktivierungsgleichgewichts proportional ist, läßt sich, falls die Reaktanten ideal verdünnt vorliegen, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in Lösungs- und Gasphase ausdrücken durch

$$\frac{k}{k_G} = \frac{l_{\ddagger}}{l_A^{\nu_A} \cdot l_B^{\nu_B} \cdot \dots} = \frac{(p_A^0)^{\nu_A} \cdot (p_B^0)^{\nu_B} \cdot \dots}{p_{\ddagger}^0} \left(\frac{RT}{V_0} \right)^{\sum \nu_i} \frac{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B} \cdot \dots}{\gamma_{\ddagger}} \quad (1)$$

l_i sind die für das betreffende Lösungsmittel (LM) gültigen Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten, p_i^0 die Dampfdrucke der reinen Stoffe $i = A, B, \dots$, $X^\ddagger$ die stöchiometrischen Koeffizienten, $\sum \nu_i = 1 - \nu_A - \nu_B - \dots$; V_0 ist praktisch das Molvolumen des Lösungsmittels, die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i = p_i/x_i p_i^0$ messen die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz.

Im Falle der drei bimolekularen Reaktionen von $A = \text{NO}_2$ mit $B = \text{ClO}_2$, Cl_2O und NOCl findet man die experimentell bestimmten k/k_G -Werte in befriedigender Übereinstimmung mit einem Schätzwert, den man erhält, wenn man $l_{\text{NO}_2 B^\ddagger} = \frac{1}{2} l_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot l_B / l_{\text{NO}_2}$ setzt¹.

Im Grenzfall, daß $X^\ddagger, A, B, \dots$ neutrale, dipollose Molekeln sind, die mit LM ideale oder nahezu ideale Mischungen bilden, ist $\gamma_{\ddagger} \approx \gamma_A \approx \gamma_B \approx 1$, und die Geschwindigkeitskonstante k einer bestimmten Reaktion sollte sich nur so viel von Lösungs-

mittel zu Lösungsmittel ändern, wie sich $V_0^{-\sum \nu_i}$ ändert. Man findet, daß in solchen Fällen sogar k_G nicht sehr von k abweicht¹; nach dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial ist k/k_G bei unimolekularen Prozessen ≈ 1 , bei bimolekularen $1 \dots 10$, in roher Übereinstimmung mit Voraussagen, die die Theorie des freien Volumens² über die Größe des Dampfdruckquotienten $p_A^0 \cdot p_B^0 \dots / p_{\ddagger}^0$ macht.

Sind stark dipolige Molekeln oder Ionen am Aktivierungsgleichgewicht beteiligt, beobachtet man in der Regel gerade umgekehrt eine sehr starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des LM. Die hier zu der van der Waals'schen hinzukommende elektrostatische Wechselwirkung zwischen reagierenden und LM-Teilchen bewirkt offenbar, daß die Aktivitätskoeffizienten γ_i von LM zu LM sehr verschieden stark von 1 abweichen. Ein typisches Beispiel ist die bekannte

Menschutkinsche Reaktion $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \rightarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}^\ddagger$, deren Geschwindigkeit beim Übergang von Cyclohexan (Dielektrizitätskonstante [DK] $D = 2$) über Fluorbenzol ($D = 6,4$) zu Dimethylsulfoxid ($D = 46,4$) als LM sich jeweils verhundertfacht. Das LM wirkt hier wie ein Katalysator der Gasreaktion, und zwar wie ein positiver auf die Hinreaktion und wie ein negativer auf die Rückreaktion. Lösungsreaktionen, die diese häufig beobachtete hohe Empfindlichkeit gegen einen Wechsel des LM zeigen, könnte man als echte oder «eigentliche» Lösungsreaktionen bezeichnen, um sie von den «uneigentlichen» zu unterscheiden, bei welchen das Medium nahezu ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist und jedenfalls kein direkter Zusammenhang zwischen dieser und der DK des Lösungsmittels besteht.

Quantitativ erfassen läßt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit «eigentlicher» Lösungsreaktionen von der DK des LM durch die Berechnung der freien Enthalpie der am Aktivierungsgleichgewicht beteiligten Teilchen. Auf der Grundlage der von BORN, KIRKWOOD, LAIDLER und EYRING entwickelten theoretischen Vorstellungen^{3,4} ergeben sich die Gleichungen

$$\ln k = \ln k_n - \frac{1}{D} \frac{e_0^2 N_L}{2 RT} \sum \nu_i \frac{z_i^2}{r_i} - \frac{1}{D+1} \frac{3 N_L}{4 RT} \sum \nu_i \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (2)$$

und

$$\ln (k/k_G) = \ln (k_n/k_{nG}) + \frac{D-1}{D} \frac{e_0^2 N_L}{2 RT} \sum \nu_i \frac{z_i^2}{r_i} + \frac{D-1}{D+1} \frac{3 N_L}{8 RT} \sum \nu_i \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (3)$$

In diesen Gleichungen haben N_L und R die übliche Bedeutung, e_0 ist die elektrische Elementarladung, r_i , z_i und μ_i sind die Radien, Wertigkeiten und Dipolmomente der am Aktivierungsgleichgewicht beteiligten Teilchen.

k_n ist, wie man an Gl. (2) sieht, die Geschwindigkeitskonstante, die die Reaktion hätte, wären alle elektrostatischen Kräfte ausgeschaltet, was wirklich zuträfe, wenn das Lösungsmittel die DK $D = \infty$ besäße. Man kann also der Konstanten k_n eine hypothetische «uneigentliche» Lösungsreaktion zuordnen, deren Geschwindigkeit ebenso wie diejenige beobachtbarer «eigentlicher» Lösungsreaktionen von der Geschwindigkeit der korrespondierenden hypothetischen Gasreaktion (k_{nG}) im allgemeinen nicht stark abweichen und von LM zu LM nach Gl. (1) (mit $\gamma_i \approx 1$) nur proportional mit $V_0^{-\sum \nu_i}$ variieren sollte.

² J. H. HILDEBRAND und R. L. SCOTT, *Solubility of Non-electrolytes*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1950, S. 62 ff.

³ J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Physics* 2 (1934) 351.

⁴ K. J. LAIDLER und H. EYRING, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 39 (1940) 303.

⁵ K. J. LAIDLER, *Suomen Kemistilehti A* 33 (1960) 44.

* Ein inhaltlich gleicher Vortrag wurde am 17. und 18. Mai 1967 in den chemischen Kolloquien der Universitäten Szeged und Budapest gehalten.

¹ H. MARTIN, *Angew. Chem.* 78 (1966) 73.

Durch Gl. (3) ist die Geschwindigkeitskonstante k einer beliebigen Lösungsreaktion mit derjenigen der korrespondierenden Gasreaktion, k_G , verknüpft. Durch Einsetzen plausibler Zahlenwerte für r_i , μ_i und z_i überzeugt man sich schnell, daß schon in dem Falle, daß die Reaktanten keine Ionen sind ($z_i = 0$), k/k_G sich von k_n/k_{nG} um Größenordnungen unterscheiden kann, wenn $\mu_{\neq}$ einige Debye-Einheiten erreicht. Sind im Grenzfall alle z_i und μ_i gleich 0, so ist $k/k_G = k_n/k_{nG}$, und es sollte eine uneigentliche Lösungsreaktion vorliegen.

Nach den Gleichungen (2) und (3) sollte, falls $D \gg 1$ ist und k_n sowie die molekularen Größen μ_i und r_i unabhängig von D und der Natur des LM konstant sind, $\ln k$ linear von $1/D$ abhängen. Solche linearen Abhängigkeiten sind an Reaktionen, in welchen Ionen miteinander reagieren oder sich bilden, und auch an Reaktionen zwischen Ionen und Neutralteilchen in einer Reihe von Fällen, in welchen D durch Verändern des Mischungsverhältnisses der Komponenten binärer LM-Gemische variiert wurde, mit mehr oder weniger guter Näherung tatsächlich beobachtet worden.

Abweichungen von der Linearität können u.a. folgendermaßen verursacht sein. Abgesehen davon, daß spezifische Ionensolvatationseffekte, darunter selektive Solvation in LM-Gemischen, in den Gleichungen (2) und (3) nicht mit erfaßt sind, weil in den theoretischen Ansätzen das LM als Kontinuum der DK D aufgefaßt ist, dürfen zumindest die Größen $\mu_{\neq}$ und k_n (wahrscheinlich auch $r_{\neq}$) im allgemeinen nicht als konstant angesehen werden: $\mu_{\neq}$ pflegt in ionisierend wirkenden Lösungsmitteln mit wachsendem D größer zu werden, und k_n kann nach Gl. (1) (mit $\gamma_i = 1$) nur konstant sein, wenn alle LM gleiches V_0 haben oder $\sum v_i = 0$ ist (unimolekularer Prozeß). Im übrigen kann eine Abweichung von der Linearität ein Hinweis darauf sein, daß ein angenommener Reaktionsmechanismus falsch ist.

Als Beispiel einer Anwendung der Gl. (2) und der Interpretation der Größe k_n als der Geschwindigkeitskonstanten einer «uneigentlichen» Lösungsreaktion mag die alkalische Hydrolyse von Äthylacetat in Wasser-Methanol- und Wasser-Äthanol-Gemischen⁶ dienen: Im $\lg k^{II} - 1/D$ -Diagramm ($k^{II} =$

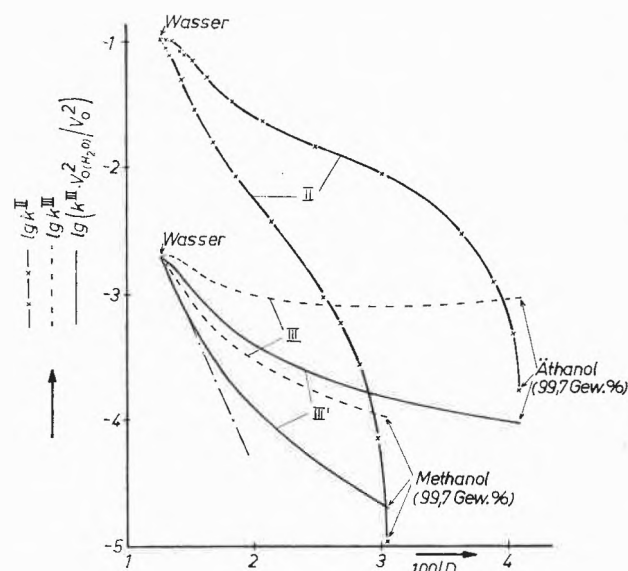
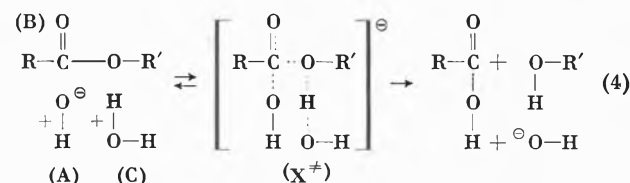


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in Methanol-Wasser- und Äthanol-Wasser-Gemischen. $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. $\lg k^{II}$, $\lg k^{III}$ und $\lg(k^{III} \cdot V_0^2(\text{H}_2\text{O})/V_0^2)$ gegen $1/D$; $k^{II} = -[\text{Ester}][\text{OH}^-]/(d[\text{Ester}]/dt)$ ($1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), $k^{III} = k^{II}/[\text{H}_2\text{O}]$ ($1^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$), $V_0(\text{H}_2\text{O}) = \text{Molvolumen von H}_2\text{O}$, $V_0 = \text{Molvolumen der Mischung}$. xxx = Meßpunkte

⁶ E. TOMMILA, A. KOIVISTO, J. P. LYYRÄ, K. ANTELL und S. HEIMO, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A II* 47 (1952).

Konstante zweiter Ordnung) fallen die Meßpunkte (Abb. 1, Kurven II) mit steigendem Alkoholgehalt der Mischung ab, und zwar, wenn wir von einer Unregelmäßigkeit nach der ersten Alkoholzugabe absehen, anfänglich steil, dann weniger steil, um schließlich in der Nähe des reinen Alkohols in einen neuen, sehr steilen Abfall überzugehen. Wenn sich in der im mittleren Mischungsbereich beobachteten Abnahme der Steilheit ein Kleinerwerden von $\mu_{\neq}$ mit wachsendem Alkoholgehalt widerspiegelt, sollte die konkave Kurvenkrümmung im ganzen Mischungsbereich anhalten. Der steile Abfall am Ende dürfte daher rühren, daß in Wahrheit der aktivierte Komplex ($X^\ddagger$) nicht nur mit Ester und OH^- , sondern etwa nach dem Schema⁴



mit Ester, OH^- und H_2O im Gleichgewicht steht. Rechnet man demgemäß statt mit der experimentellen Konstanten k^{II} mit $k^{III} = k^{II}/[\text{H}_2\text{O}]$ und trägt, um noch die jetzt erhöhte Inkonstanz von k_n zu kompensieren (wegen $-\sum v_i = 2$ in Schema 4 ist jetzt $k_n \sim k_{nG} \cdot V_0^2$), statt $\lg k^{III}$ (Kurven III) $\lg(k^{III} \cdot V_0^2(\text{H}_2\text{O})/V_0^2)$ gegen $1/D$ auf, so resultieren für Methanol und Äthanol die beiden Kurven III', die von einer theoretisch für $\mu_{\neq} = \text{const}$ zu erwartenden Geraden (— · — · —) stets positiv abweichen und außerdem mit fallender DK weit weniger als die Kurven II divergieren.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 26. Mai 1967

Prof. Dr. C. H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Wirkstoffe aus Fliegenpilzen*

Es ist seit dem Bericht von P. J. V. STRAHLENBERG (1730) bekannt, daß die Fruchtkörper von *Amanita muscaria* (L. ex. Fr.) HOOKER zu Berausungszwecken Verwendung gefunden haben. Kleine bis mittlere Dosen wirken 15 bis 20 Minuten nach der Einnahme einschläfernd. Während des Schlafes ist die akustische Wahrnehmungsfähigkeit nicht vermindert. Wunschräume und farbige Visionen treten individuell verschieden auf. Nach dem Erwachen herrscht eine euphorische Stimmung vor. Größere Dosen führen offensichtlich auch zu starker zentraler Erregung.

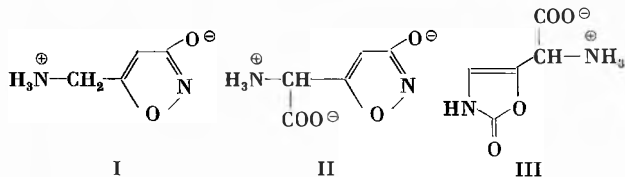
Die Suche nach den aktiven Inhaltsstoffen führte zur Entdeckung des *Muscarins*, der ersten Substanz mit selektiver Wirkung auf das autonome Nervensystem. Die Chemie des *Muscarins* ist heute gut erforscht. Die pharmakologischen Untersuchungen zeigen jedoch, daß *Muscarin* nichts zu tun hat mit den eingangs erwähnten Wirkungen des Fliegenpilzes. Zudem ist der Gehalt mit 2 bis 3 mg/kg Frischpilz gering.

Später ist die Meinung geäußert worden, daß Indolbasen, wie *Bufotenin*, oder Tropanalkaloide, wie *Atropin*, *Hyoscyamin* und *Scopolamin*, für die zentralen Wirkungen des Pilzes verantwortlich seien. Die Nachweise bedürfen der Bestätigung; die angegebenen Gehalte sind zudem sehr gering (unter 1 mg/kg Frischpilz).

1960–1961 wurden im Organisch-Chemischen Institut in Zusammenarbeit mit Dr. THEOBALD (Geigy, Basel) die folgenden, pharmakologisch hochaktiven Substanzen aus dem Fliegenpilz isoliert: *Muscimol*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, extrem polare, wasserlösliche Substanz; *Ibotensäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$, und *Muscazon*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Die Strukturaufklärungen und Synthesen ergaben neuartige Strukturen: *Muscimol* (I) ist das Enolbetain von 5-Aminomethyl-3-hydroxy-isoxazol; *Ibotensäure* (II) das Zwitterion

von α -Amino-[3-hydroxy-isoxazolyl-(5)]-essigsäure-mono-hydrat. Sie ist sehr labil und geht durch Decarboxylierung und Wasserabspaltung leicht in Muscimol über. Durch UV-Be-strahlung in Wasser kann sie in Muscazon (III) umgelagert werden (α -Amino-[2(3H)-oxazolonyl-(5)]-essigsäure).



Ibotensäure ist ein wesentlicher Inhaltsstoff des Pilzes: Ge-halte bis 0,1% sind im Frischpilz festgestellt worden. Der Muscazongehalt variiert stark. Es scheint, daß Herbstpilze dar-an reicher sind als Sommerpilze. Möglicherweise ist Muscazon ein biologisches Umwandlungsprodukt aus Ibotensäure.

Spätere, jedoch unabhängige chemische Untersuchungen an Ibotensäure und Muscimol sind auch von T. TAKEMOTO (Sendai, Japan) und K. BOWDEN (England) durchgeführt worden.

Im Vortrag wurde ferner das noch ungelöste Struktur-problem der roten Hutfarbstoffe («Muscarrufin») besprochen. Das Gemisch kann chromatographisch an Cellulose oder besser an Polyamid oder Sephadex aufgetrennt werden. Die rote Hauptkomponente hat $\lambda_{\max}$ 474 m μ und ist wohl kein Ter-phenylchinon mit der von KÖGL vorgeschlagenen Struktur.

Autoreferat

Société Chimique de Genève

Séance de communications du 2 juin 1967

F.L'EPLATTENIER et F.CALDERAZZO (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève), *Spectres infrarouges et réactivité des dérivés pentacarbonylés de ruthenium et d'osmium*

Les dérivés pentacarbonylés de ruthenium et d'osmium, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ et $\text{Os}(\text{CO})_5$, ont été mentionnés il y a une trentaine d'années par MANCHOT¹ et HIEBER² respectivement. Ni la structure ni la réactivité de ces deux substances n'ont cepen-dant été étudiées en détail. Ceci était dû principalement à des difficultés expérimentales, car ces deux dérivés carbonylés sont volatils et sous l'effet de la lumière, ils se décomposent très rapidement pour former les trimères, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$.

Les méthodes utilisées pour la synthèse de ces dérivés car-bonylés mononucléaires ont été décrites par d'autres auteurs^{2,3} pour la préparation des trimères, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$. Les conditions de réaction ont été légèrement modifiées, afin d'augmenter le ren-dement de composés monomères au dépend des trimères. En carbonylant à hautes pressions (200 atm.) et à hautes tempé-ratures (160°) l'acétylacétonate de ruthénium (III) en pré-sence d'hydrogène, on obtient le dérivé pentacarbonylé de ruthénium avec un rendement de 50%. En partant du tétraoxyde d'osmium dans des conditions de réaction similaires mais sans hydrogène, on obtient le dérivé pentacarbonylé d'osmium.

Les spectres infrarouges indiquent clairement que ces deux substances possèdent en solution dans l'heptane, deux bandes fondamentales d'extension C—O: 2035 cm^{-1} (f) et 1999 cm^{-1} (tf) pour $\text{Ru}(\text{CO})_5$ et 2034 cm^{-1} (f) et 1991 (tf) pour $\text{Os}(\text{CO})_5$. Ceci permet de conclure qu'en solution et probablement aussi à l'état gazeux et solide ces deux composés se présentent sous la forme de bipyramides trigonales.

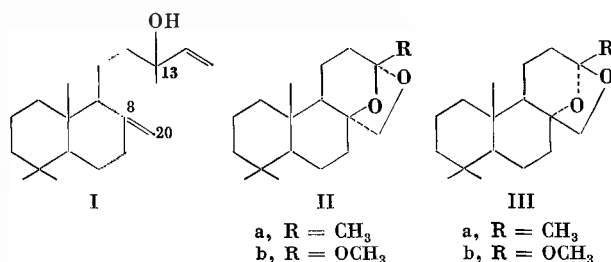
Les réactions d'addition oxydative de ces dérivés penta-carbonylés avec le brome et l'iode ont aussi été étudiées. Les

produits de réaction obtenus sont des complexes octaédriques disubstitués du type $\text{MX}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). L'é-tude spectrographique des vibrations d'extension C—O indique que nous nous trouvons en présence des isomères *cis*. Aucune trace de l'isomère avec les deux substituants en position *trans* n'a été décelée.

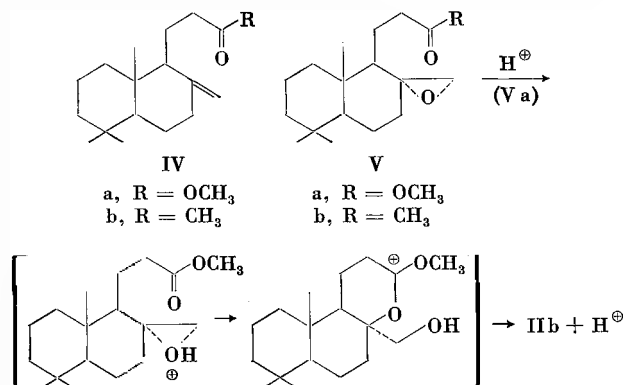
Autoreferé

E. DEMOLE et H. WUEST (Firmenich & Cie, Genève), *Synthèses stéréosélectives de deux trioxydes $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ stéréoisomères, d'am-bréinolide et de sclaréol-lactone à partir de dérivés du (+)-manool*

Les oxydes cycliques en C_{16} — C_{18} accessibles par dégradation partielle du (+)-manool (I) ou du (–)-sclaréol comprennent, à côté de mono-éthers connus de longue date¹, une intéressante paire de *cétals internes* stéréoisomères $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ IIa et IIIa². Les trioxydes $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ IIb et IIIb du présent travail sont géo-métriquement analogues à ces derniers, mais caractérisés par une structure d'*ortho-esters internes* dont l'existence pouvait *a priori* sembler improbable. Pourtant, ces substances s'obtien-nent facilement et constituent sans doute les seuls trioxydes du genre connus en série diterpénoïde. On peut attribuer l'aisance inattendue de leur formation à la rigidité et à la stéréochimie favorables des précurseurs bicycliques dont ils dérivent.



Le trioxyde IIb (F. 114–116°), ou méthoxy-13-diépoxy-8 β ,13;13,20-trisnor-14,15,16-labdane, résulte de l'isomérisation acido-catalysée de l'époxy-ester Va en milieu homogène. Il se forme directement en rendement variable (jusqu'à 50% à chaud) lorsque l'ester insaturé IVa³ est époxydé au moyen d'acide *m*-chloroperoxybenzoïque en solution chloroformique, et constitue le produit secondaire le plus important de cette réaction. Très vraisemblablement, l'isomérisation débute par une protonation du groupe époxyde de Va, puis continue par l'addition de l'oxygène cétonique sur le cation tertiaire po-tentiel en C-8, l'ouverture simultanée du pont époxydique, et enfin l'apparition d'une nouvelle liaison entre le cation formé en C-13 et l'hydroxyle libéré en C-20.



¹ W. MANCHOT et W. J. MANCHOT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 226 (1936) 385.

² W. HIEBER et H. STALLMANN, *Z. Elektrochem.* 49 (1943) 288.

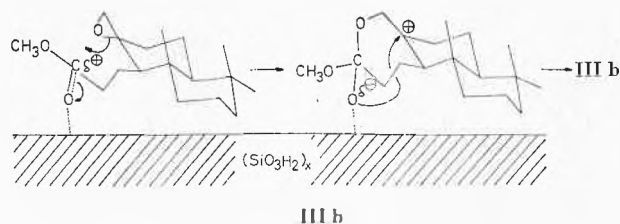
³ G. BRACA, G. SBRANA et P. PINO, *Chim. Ind. (Milan)* 46 (1964) 206.

¹ M. STOLL et M. HINDER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1251, 1308. C. COLLIN-ASSELIN, E. LEDERER, D. MERCIER et J. POLONSKY, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 720.

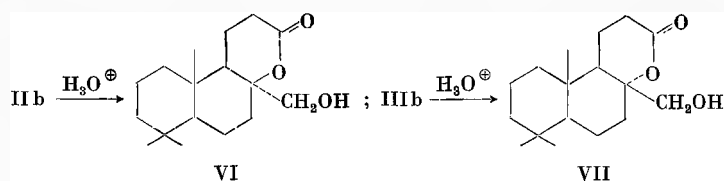
² U. SCHEIDEGGER, K. SCHAFFNER et O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 400.

Ce mécanisme, analogue aux réactions du type S_N2 ordinairement subies par les époxydes, rend compte de l'inversion de configuration apparue en C-8 dans la molécule du trioxyde IIb. JEGER *et al.*² ont postulé, pour le cas similaire de l'époxy-cétone Vb, un mécanisme d'isomérisation identique quant au principe.

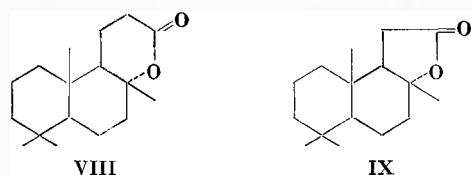
Le trioxyde IIIb (F. 68–70°), ou méthoxy-13-diépoxy-8 α ,13; 13,20-trisnor-14,15,16-labdane, se forme par catalyse acide hétérogène, en abandonnant une solution benzénique d'époxy-ester Va au contact d'acide silicique (Mallinckrodt, analytical reagent, 100 mesh) à la température ambiante. On obtient ainsi 20 à 25% de trioxyde IIIb contenant environ 10% d'épimère IIb, résultat correspondant à une inversion substantielle du cours stérique normal de l'isomérisation de Va. Ce phénomène remarquable – qui apparaît également dans le cas analogue de l'époxy-cétone Vb – peut s'expliquer si l'on admet que l'adsorption de la molécule de Va sur l'acide silicique s'effectue par sa face α et par l'intermédiaire du groupe méthoxycarbonyl. Dans le complexe transitoire $Va \rightarrow (SiO_3H_2)_x$ ainsi créé, l'oxygène cétonique n'aurait plus la possibilité de s'ajouter directement sur le groupe époxyde pour conduire au trioxyde IIb, et la réaction continuerait plutôt par un processus du type S_N1 aboutissant à l'épimère IIIb.



Les structures des trioxydes IIb et IIIb sont vérifiées uniquement par les spectres infra-rouges, de masse et de résonance magnétique nucléaire de ces substances, ainsi que par leur hydrolyse acide ménagée en hydroxy-20-épi-ambréinolide (VI) et hydroxy-20-ambréinolide (VII), respectivement.



Dans la seconde partie du présent travail, nous décrivons la préparation d'ambréinolide (VIII)^{3,4} et de sclaréol-lactone (IX)⁵ à partir, respectivement, de l'époxy-ester Va et de la méthyl-cétone IVb³.



³ H. R. SCHENK, H. GUTMANN, O. JEGER et L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 817.

⁴ L. RUZICKA et F. LARDON, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 912. E. LEDERER, F. MARX, D. MERCIER et G. PÉROT, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1354.

⁵ L. RUZICKA et M. M. JANOT, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 645.

Autoréférent

A. BAUMGARTNER, D. MONNIER et W. HÆRDI (Université de Genève), *Séparation rapide de l'argent par échange redox avec le mercure et amalgamation*

Le dosage de traces demande des méthodes d'analyse de grande sensibilité et aussi sélectives que possible. L'analyse par activation aux neutrons thermiques remplit la première condition, mais une méthode chimique de séparation est souvent nécessaire. Si l'activation aux neutrons donne naissance à des isotopes de courte période de vie, il est indispensable d'avoir à sa disposition des méthodes rapides de séparation. La méthode qui consiste à réduire l'élément à séparer à l'état métallique par le mercure, et de l'extraire de la phase aqueuse par amalgamation satisfait ce critère. Nous l'avons appliquée à l'argent.

Pour faire passer quantitativement l'argent dans la phase mercurique, certaines conditions doivent être remplies:

1. *Conditions électrochimiques:* Des études théoriques ont montré que la réduction quantitative de l'argent ionique par le mercure métallique n'est possible que si le potentiel redox de l'argent est supérieur d'au moins 0,1 volt à celui du mercure. Pour satisfaire cette condition, il faut abaisser le potentiel redox du mercure. Ceci peut être réalisé par l'introduction dans la phase aqueuse d'un complexant fort du mercure ionique.
2. *Conditions de concentration:* Vue la faible solubilité de l'argent dans le mercure (0,04 % en poids), cette méthode ne s'applique qu'à la séparation de traces. Théoriquement, il est possible d'amalgamer 1,6 mg d'argent avec 300 μ l de mercure, pratiquement, il ne faut pas dépasser 100 μ g d'argent pour 300 μ l de mercure.

Les séparations ont été effectuées dans des ampoules à sceller de 2 à 10 ml, l'agitation se faisant par un vibreur du type «Chemap».

Nous avons étudié la séparation dans divers milieux complexants du mercure (II), tels OH^- , EDTA, Pyridine, NH_3 . Dans nos conditions de travail, nous n'avons pas observé d'influence du complexant sur la vitesse de réaction. Dans tous les cas, le rendement d'extraction était supérieur à 90 % après 30 sec déjà pour devenir quantitatif après 2 min de vibration.

La sélectivité de la méthode est grande puisqu'il est possible de séparer l'argent de presque tous les autres éléments sauf l'or, le platine et le mercure. Pour empêcher les éléments dont le potentiel redox est proche de celui de l'argent de passer dans la phase mercurique, il suffit de les complexer, ce qui abaisse leur potentiel et rend leur réduction par le mercure impossible.

En vue du dosage de l'argent dans une galène, nous avons étudié la séparation de traces d'argent (200 p.p.m.) du plomb par notre méthode. Le complexant du mercure II était l'éthylènediamine et, afin d'empêcher la réduction ou la précipitation du plomb (II), ce dernier a été complexé par l'EDTA. L'argent a été séparé quantitativement du plomb après 2 min d'agitation.

La séparation argent (1‰) – zinc en milieu NH_3 4 M ou pyridine nous a donné les mêmes résultats quant à la rapidité.

Souvent il est plus commode de doser l'argent en phase aqueuse. Nous avons donc étudié la réextraction de l'argent amalgamé. La méthode qui a donné les meilleurs résultats est basée sur un échange redox entre l'argent amalgamé et le mercure ionique en présence d'un complexant fort de l'argent (SCN^- ou CN^-). En milieu complexant suffisamment concentré (3 M ou plus), la réextraction est quantitative après 30 sec d'agitation déjà. En plus, on débarrasse de cette manière le mercure de l'argent, donc on le purifie.

Cette méthode de séparation peut évidemment être appliquée à d'autres éléments que l'argent, tels le cuivre ou le bismuth, en faisant intervenir des complexants plus forts du mercure II que ceux que nous avons étudiés.

Autoréférent

Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, Zürich

8. Juni 1967

K. J. IVIN (Professor of Physical Chemistry at The Queen's University of Belfast), *Equilibrium Polymerization*

As with any other chemical reaction, addition polymerization is thermodynamically possible when the free energy change ΔG under the prevailing conditions is negative. Because addition polymerization is an aggregation process the percentage conversion when ΔG is positive is virtually zero and such reactions are characterized by a ceiling temperature ($T_c = \Delta H/\Delta S$), akin to a melting point, above which polymerization to long chains is impossible.¹

If ΔG is negative and a mechanism for polymerization is available, reaction at constant T and P will proceed until the composition is such that $\Delta G = 0$. At equilibrium

$$\Delta G = \Delta G_{1c} - \Delta \bar{G}_m + \Delta \bar{G}_p = 0,$$

where ΔG_{1c} is the free energy for the conversion of 1 mole of liquid monomer into 1 base-mole of amorphous, non-glassy polymer, and $\Delta \bar{G}_m$ and $\Delta \bar{G}_p$ are the partial molar free energies of monomer and polymer (per base-mole) in the equilibrium mixture, with respect to the two standard states defining ΔG_{1c} .

The equilibrium monomer concentration $[M_e]$ can vary widely, according to the monomer and the conditions. For example some values at 20°C are: styrene, $\sim 10^{-6}$ M; α -methylstyrene, 2.1 M (in tetrahydrofuran); α -methoxystyrene, the hypothetical value of $[M_e]$ is much higher than the concentration of the pure liquid, making it impossible to polymerize.² It is a general rule that increasing substitution of the monomer lowers T_c , i.e. makes ΔG more positive at a given T ; this rule applies to both ethylene derivatives and cyclic monomers. Variables which make ΔG more negative are (1) increase of monomer concentration; (2) increase of pressure (since ΔV is usually negative);³ (3) decrease of temperature (since ΔS is usually negative). Thus a new potential monomer which will not polymerize under "normal" conditions should always be tested in the pure state at low temperature and high pressure (initiated with γ -radiation) before being discarded.

The solvent and dissolved polymer can also affect ΔG through their effects on $\Delta \bar{G}_m$ and $\Delta \bar{G}_p$. For example $[M_e]$ for styrene at 110°C is 12.0×10^{-5} M in benzene solvent but only 7.8×10^{-5} M in cyclohexane;⁴ and $[M_e]$ for α -methylstyrene in tetrahydrofuran is depressed from 0.8 M to 0.4 M as the polymer concentration is increased from 0 to 2.8 base-mole/litre.⁵ These effects can be allowed for through the use of the Flory-Huggins equation for two-component systems and the corresponding Scott equations for three-component systems. These equations contain one and three interaction parameters χ respectively. If these have not been determined directly from vapour pressure or other measurements they can be estimated by analogy with other systems or from heats of mixing, making assumptions about the entropies of mixing e.g. for monomer-solvent one might assume the solution to be regular. For a homogeneous system containing monomer (m) in equilibrium with polymer (p) dissolved in a solvent (s), BYWATER⁶ has shown that Scott's equations lead to

$$\Delta G_{1c}/RT = \ln \Phi_m + 1 + (\chi_{ms} - \chi_{ps}) \Phi_s + \chi_{mp} (\Phi_p - \Phi_m).$$

¹ F. S. DAINTON and K. J. IVIN, *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London) 12 (1958) 61.

² H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 68.

³ K. J. IVIN, *Pure & Appl. Chem.* 4 (1962) 271.

⁴ S. BYWATER, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 571.

⁵ M. SZWARC, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 4 (1967) 457.

⁶ S. BYWATER, *Makromol. Chem.* 52 (1962) 120.

When no solvent is present $\Phi_s = 0$ and the equation applicable to a two-component homogeneous monomer-polymer system is obtained e.g. the bulk polymerization of tetrahydrofuran.⁷ In dilute solution $\Phi_s \sim 1$ and the last term is negligible. These equations have been found satisfactory for interpreting the variations of Φ_m (or $[M_e]$) with Φ_p , solvent and T in the three homogeneous systems mentioned above.

An interesting situation may arise if polymer is precipitated from solution as it is formed. $\Delta \bar{G}_p$ is not necessarily zero since polymer may be precipitated in glassy or semi-crystalline condition and the magnitude of $\Delta \bar{G}_p$ may depend on the nature of the medium. One example of this situation is found in the formation of insoluble poly (isobutene sulphone) from liquid mixtures of isobutene and sulphur dioxide. At -5°C polymer formed from a sulphur-dioxide-rich mixture has a free energy 1 kcal/mole lower than that formed from an isobutene-rich mixture.⁸ Recent work by O'DONNELL⁹ on the analogous 3-methylbutene-1 system shows clearly that the polymer formed from the sulphur-dioxide-rich mixture is crystalline while that formed from the olefine-rich mixture is amorphous. No other equilibrium systems of this type have yet been investigated. It is worth noting that ceiling temperature measurements coupled with determinations of monomer activity in this type of system provide a means of obtaining polymer samples with known initial differences in free energy.

Another area where thermodynamic considerations are of importance is when a monomer M_2 , in the vicinity of T_c under the prevailing conditions, is copolymerized with another monomer M_1 . Three possible cases are (1) $\sim M_1M_2^*$ and $\sim M_2M_2^*$ active centres are capable of shedding M_2 ; (2) only $\sim M_1M_2M_2^*$ and $\sim M_2M_2M_2^*$ can lose M_2 ; (3) only $\sim M_1M_2M_2M_2^*$ and $\sim M_2M_2M_2M_2^*$ can lose M_2 . These three cases are readily distinguished by examination of the limiting compositions at high temperature (i.e. well above T_c) and high $[M_2]/[M_1]$. Expressing the compositions as $M_1 : M_2$ in the polymer, these are: (1) 1 : 0 e.g. cyclopentene (M_1), isobutene (M_2) copolymerized with sulphur dioxide;¹⁰ (2) 1 : 1 e.g. methyl methacrylate (M_1), α -methylstyrene (M_2);¹¹ (3) 1 : 2 e.g. vinylmesitylene (M_1), α -methylstyrene (M_2);¹² styrene etc. (M_1), methyl atropate (M_2);¹³ styrene (M_1), α -methylstyrene (M_2).¹⁴

⁷ K. J. IVIN and J. LEONARD, *Polymer* 6 (1965) 621.

⁸ R. E. COOK, K. J. IVIN and J. H. O'DONNELL, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1887.

⁹ J. H. O'DONNELL, personal communication.

¹⁰ J. E. HAZELL and K. J. IVIN, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 342, 61 (1965) 2330.

¹¹ P. WITTMER, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 188.

¹² K. J. IVIN and R. H. SPENSLEY, *J. Macromol. Sci. (Chem.)* A 1 (1967) 653.

¹³ H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 62.

¹⁴ K. F. O'DRISCOLL and F. P. GASPARRO, *J. Macromol. Sci. (Chem.)* A 1 (1967).

Summarized by the author

Tagung der SEPAW, Sektion Schweiz

18. Juni 1966 in Zürich

Dr. B. MARTI (Shell Switzerland, Zürich), *Ein neuer synthetischer Alkohol für die Herstellung von Tensiden*

Langkettige, n -primäre Alkohole können kaum als neueste Entwicklungsprodukte bezeichnet werden, obwohl sie bereits vor den Alkylbenzolsulfonaten Verwendung fanden. Das Interesse für diese Alkohole hat jedoch infolge der stetig zunehmenden Bedeutung des Gewässerschutzes bzw. der damit verbundenen gestiegenen Nachfrage nach immer besser abbaubaren Tensiden wieder stark zugenommen.

Die genannte Entwicklung ist dafür verantwortlich, daß in letzter Zeit verschiedene Verfahren entwickelt wurden, um

den Fettalkoholen ähnlich oder entsprechende Verbindungen aus petrochemischen Rohstoffen herzustellen.

Bei den Verfahren unterscheidet man einerseits solche, die eine Herstellung von Tensidrohstoffen und andererseits diejenigen, welche die direkte Herstellung von Tensiden ermöglichen.

Das für diese Zwecke meist verwendete Ausgangsmaterial sind α -Olefine.

Ein neuer, kürzlich durch die Shell entwickelter Prozeß ermöglicht es nun, einen synthetischen Alkohol herzustellen, der sowohl geradzahlige als auch ungeradzahlige Alkohole enthält.

Er wird bereits in großtechnischem Maßstabe hergestellt und besteht aus einer Mischung von $C_{12}/C_{13}/C_{14}/C_{15}$ -primären Alkoholen. Der Gehalt an n -primären Alkoholen beträgt rund 75%, die restlichen 25% sind 2-Alkyl-, hauptsächlich 2-Methylisomere.

Dieses Produkt wird auf dem europäischen Markt unter dem Namen «Dobanol» 25, in den Vereinigten Staaten unter dem Namen «Neodol» verkauft.

«Dobanol» 25 ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit und hat folgende physikalische und chemische Eigenschaften:

Anzahl der Kohlenstoffatome	12–15
Geruch	mild
Schmelzbereich in °C	21–23
Farbe, APHA (Pt-Co)	20
Spezifisches Gewicht bei 25°/25°C in g/cm ³	0,834
Viskosität in cSt bei 38°C	15
Flammpunkt (Pensky-Martens) in °C	
Siedebereich (ASTM-D 1078)	140
Siedebeginn in °C	270
Siedeende in °C	293
Hydroxylwert in Mol OH/100 g	0,483
Mittleres Molekulargewicht	
(berechnet aus Hydroxylzahl)	207
Säurezahl in Äquivalenz/100 g	0,001
Wassergehalt (Karl Fischer) in Gew.-%	0,07

Verseifungszahl in Mol KOH/100 g	0,001
Carbonylzahl in p.p.m. als CO	80
Jodzahl in g Jod/100 g	0,3
Sulfierbarkeit mit Chlorsulfonsäure in Gew.-%	98,7
Gehalt an n -primären Alkoholen	75%

Da die funktionelle Gruppe eine primäre Hydroxylgruppe ist, zeigt «Dobanol» 25 bei allen möglichen Reaktionen das den n -primären Fettalkoholen entsprechende Verhalten. Diese Eigenschaften erschließen «Dobanol» 25 ein weites Anwendungsgebiet als Basis für die Herstellung von chemischen Zwischenprodukten, Netzmitteln, Dispersionsmitteln und Emulgatoren. Die Resultate eingehender Prüfungen haben gezeigt, daß die anwendungstechnischen Eigenschaften von Tensiden, hergestellt aus «Dobanol» 25, denjenigen auf Basis von natürlichen Fettalkoholen – entsprechenden Molekulargewichts – mindestens ebenbürtig sind. Ferner werden Tenside auf Basis von «Dobanol» 25 durch Bakterien außerordentlich rasch und vollständig abgebaut. Bei Verwendung der offiziellen deutschen Prüfmethode für anionaktive Tenside wurden z. B. für das Sulfat und das Äthersulfat Abbauwerte zwischen 98,5 und 100% erhalten. Diese Werte entsprechen also denjenigen, wie man sie für die entsprechenden Derivate von Kokosfettalkohol erhält.

Schließlich haben umfangreiche Versuche klar gezeigt, daß auch praktisch keine Unterschiede in den toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften zwischen Tensiden auf Basis von «Dobanol» 25 und Kokosfettalkohol bestehen.

Aus all diesen Untersuchungen ging hervor, daß Tenside auf Basis von «Dobanol» 25 Eigenschaften aufweisen, die denjenigen auf Basis von Fettalkoholen in jeglicher Hinsicht mindestens ebenbürtig, zum Teil sogar überlegen sind.

Damit ist der Petrochemie einmal mehr gelungen, aus Derivaten von Erdöl hochwertige Rohstoffe für die Waschmittel- und kosmetische Industrie zu schaffen, dadurch sollen mit der Zeit immer mehr Naturprodukte für andere, noch wichtigere Zwecke (Ernährung!) verwendet werden können.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1967, kumulativ für Januar–Mai 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.–Mai 1967	Mai 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.–Mai 1966
Maschinen und Apparate	261 569	21,8	1 309 723	260 511	22,6	1 237 551
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 860	5,9	346 974	70 289	6,1	323 271
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 525	4,3	248 754	50 868	4,4	233 042
Diverse Fahrzeuge	7 096	0,6	36 190	6 693	0,6	38 571
Diverse Metalle	70 562	5,9	363 820	73 344	6,4	363 704
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	43 337	3,6	197 952	41 452	3,6	205 784
Uhren	164 220	13,7	816 402	161 391	14,0	750 279
Chemische Erzeugnisse	256 618	21,4	1 295 091	232 785	20,2	1 165 411
Textilien*	104 849	8,8	581 027	103 119	9,0	566 853
Erzeugnisse übriger Industrien	167 152	14,0	765 913	150 568	13,1	690 051
Total	1 197 788	100,0	5 961 846	1 151 846	100,0	5 574 517

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
• Ohne Position 5910.01

+ 4,1 %

+ 6,9 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Mai 1967	Mai 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Mai 1966
Maschinen und Apparate	153 420	10,1	741 443	148 078	10,5	740 814
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	67 956	4,5	340 163	63 310	4,5	311 936
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 419	2,1	156 815	71 199	5,0	185 229
Diverse Fahrzeuge	148 005	9,8	701 080	141 916	10,0	682 920
Diverse Metalle	160 875	10,6	791 740	156 519	11,1	792 815
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	77 413	5,1	307 377	42 662	3,0	219 121
Uhren	8 946	0,6	41 956	7 229	0,5	34 142
Chemische Erzeugnisse	169 539	11,2	810 682	142 260	10,0	708 328
Textilien*	126 165	8,4	739 404	109 627	7,7	635 474
Erzeugnisse übriger Industrien	569 420	37,6	2 659 765	533 653	37,7	2 519 862
Total	1 513 158	100,0	7 290 425	1 416 453	100,0	6 830 641

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 6,8 %

+ 6,7 %

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1967, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1967	Total Jan.-Mai 1967	Mai 1966	Total Jan.-Mai 1966	Mai 1967	Total Jan.-Mai 1967	Mai 1966	Total Jan.-Mai 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4 212	20 624	4 025	18 021	15 638	75 804	14 534	69 408
Organische chemische Erzeugnisse	29	86 546	435 847	70 600	365 923	51 958	270 992	43 567	220 682
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	49 480	267 597	49 113	254 574	11 276	52 682	7 372	44 294
Düngemittel	31a	185	1 120	169	1 521	5 878	17 870	4 633	16 714
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	53 368	269 740	57 104	274 056	11 379	58 457	10 095	48 033
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	12 458	58 865	10 628	48 699	6 606	32 666	5 429	30 346
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 993	26 930	4 973	26 216	4 768	21 167	3 717	18 161
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	717	3 299	609	2 987	1 421	7 828	1 519	7 867
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	268	2 026	237	1 178	532	2 176	380	1 679
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	44	214	29	137	718	2 719	492	2 635
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	23 747	112 984	18 390	90 850	9 644	45 518	8 251	49 471
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	15 801	76 983	12 940	63 776	32 134	144 968	25 510	124 870
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4 799	18 862	3 968	17 473	17 587	77 835	16 761	74 168
Total		256 618	1 295 091	232 785	1 165 411	169 539	810 682	142 260	708 328

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 10,2 % + 11,1 %

+ 19,2 % + 14,4 %

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 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Argentinien

Mit Dekret Nr. 4462/67 hat die argentinische Regierung für über 500 Positionen neue Zölle festgesetzt. Während für eine Reihe von Waren die Zollsätze ermäßigt wurden, sind diese u. a. bei Chemikalien teilweise erhöht worden.

Singapur

Die zuständige Behörde hat nunmehr einen neuen, konsolidierten Zolltarif veröffentlicht. Er ersetzt die im Februar 1966 herausgegebene *Customs Duties Order*, die durch zahlreiche Ergänzungen unübersichtlich geworden war.

Irak

Gemäß einer amtlichen Information hat die irakische Regierung folgende Einfuhrmaßnahmen getroffen: 1. Einfuhrlizenzen werden zur Zeit nicht erteilt. 2. Bereits erteilte Lizenzen behalten Gültigkeit, sofern für diese bis einschließlich

13. Juni 1967 ein Akkreditiv eröffnet wurde. 3. Für erteilte Lizenzen werden ab 14. Juni 1967 keine Lizenzen mehr erteilt. Diese Lizenzen werden für ungültig erklärt. Hinsichtlich der Lieferung unter anderen Zahlungsvereinbarungen bestehen noch Unklarheiten.

Pakistan

Seit dem 8. Juni 1967 müssen alle Einfuhren, sofern sie nicht gegen rückzahlbare Anleihen oder Kredite durchgeführt werden, bei der Staatsbank registriert werden, bevor Akkreditive eröffnet werden können.

Sudan

In die Liste der Waren, die auf Grund einer Open General Licence eingeführt werden können, wurden nunmehr auch u. a. folgende Produkte aufgenommen: Lack, Parfüm, pharmazeutische Kosmetika und Düngemittel.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Heavy Organic Chemicals. Von A. J. GAIT. XVIII + 249 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 35 s. – Das kleine Büchlein bietet eine interessante Übersicht über die heute industriell angewandten Verfahren vieler wichtiger organischer Großchemikalien. Die Angaben beziehen sich vor allem auf die Produktionsverhältnisse in Großbritannien. Der Chemismus, die Herstellungsfirmen und die wirtschaftlichen Aspekte der verschiedenen Verfahren werden kurz gegeneinander abgewogen, so daß es möglich ist, auf wenigen Seiten einen zuverlässigen, wenn auch nicht allzusehr in die Tiefe gehenden Überblick über die Möglichkeiten der Herstellung eines bestimmten Produktes zu erhalten. Technischen Kaufleuten und Chemikern in leitenden Industriestellungen wird dieses Buch deshalb recht nützlich sein. Wissenschaftlich arbeitenden Industriechemikern, Betriebschemikern oder Chemie-Ingenieuren (Verfahrenstechnikern) kann es jedoch kaum viel bieten, da die Verfahren viel zu wenig eingehend beschrieben sind. Für den Unterricht an Hochschulen kommt es gar nicht in Frage, da es Studenten zu einer rein deskriptiv-enzyklopädischen Aufzählung vieler Verfahren anregen würde.

H. Zollinger

Molekulare Pharmakologie. Einführung in die Grundlagen. Von W. C. HOLLAND, R. L. KLEIN und A. H. BRIGGS. Deutsche Übersetzung von R. LÜLLMANN. VI + 262 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1967. Flexibles Taschenbuch DM 9,-. – Die moderne Pharmakologie befaßt sich u. a. immer mehr mit dem Wirkungsmechanismus der Arzneimittel auf molekularer Ebene. Im Zuge dieser Entwicklung gibt das vorliegende Buch eine kurzgefaßte Einführung zu den heutigen Kenntnissen und Anschauungen über die Wechselwirkung zwischen lebender Materie und pharmakologischen Wirkstoffen auf der Stufe der Ultrastrukturen und Makromoleküle. Ungefähr zwei Drittel des Buches sind dabei den biochemischen, biophysikalischen und ultrastrukturellen Grundlagen gewidmet, während das letzte Drittel sich mit dem Thema der «molekularen Pharmakologie» an sich befaßt. Als flexibles Taschenbuch gestaltet und mit vielen instruktiven Abbildungen und zahlreichen Literaturangaben versehen, wird das vorliegende Werk dem Ziel einer Einführung insbesondere für Medizinstudenten in hohem Maße gerecht.

R. Schindler

Dechema-Werkstofftabellen. 3. Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 14. Lieferung: *Chemische Beständigkeit der Werkstoffe.* Verlag Chemie, Weinheim 1967. Lose Blätter, gelocht für Ordner. – Wie schon in der Besprechung früherer Lieferungen (vgl. *Chimia* 17 [1963] 134, 18 [1964] 288 und 20 [1966] 72) erwähnt, enthält dieses Tabellenwerk, alphabetisch geordnet nach angreifenden Mitteln, die wichtigsten Daten und Angaben über die chemische Beständigkeit von hundert ausgewählten Werkstoffen bzw. Werkstoffgruppen. – Die vorliegende 14. Lieferung behandelt als angreifende Mittel Stoffe von Nitrotoluol bis Phosphorsulfide, wobei Oleum, Oxalsäure, Phenol und Phosphorsäure sehr ausführlich. Weitere Blätter behandeln Nylon, Nylonsalze, Ozon, Peressigsäure, Phosphor sowie dessen Verbindungen, vor allem Chlo-

ride, Pentoxid, Phosphorsulfide. – Die «Beständigkeitstabellen» geben nicht nur einen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Werkstoffe gegenüber dem jeweils in Frage stehenden Angriffsmittel, sondern es wird in praktisch wichtigen Anwendungsfällen in einem oder mehreren Anmerkungsblättern auch die Technologie der betreffenden Prozesse kurz dargestellt. Über die zitierte Literatur gilt auch hier das in der nachstehenden Besprechung der Tabellen *Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe* Gesagte.

F. Aebi

Dechema-Werkstofftabellen. 3. Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 3. Lieferung: *Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe.* Verlag Chemie, Weinheim 1967. Lose Blätter, gelocht für Ordner. Über die erste und zweite Lieferung der Tabellen wurde bereits in *Chimia* 18 (1964) 288 und 19 (1965) 181 referiert. – Die dritte Lieferung umfaßt 100 Blätter, wobei Eisen, Gußeisen, Stahl (31 Blätter) sowie Edel- und Platin-Metalle (Au, Pt, Ir, Pa, Re, Rh) und deren Legierungen (20 Blätter) zusammen mit Kupfer-Zink-Legierungen, Kupfer- und Weichlote (10 Blätter) den größten Anteil der metallischen Werkstoffblätter ausmachen. Neu hinzugekommen ist Titan (8 Blätter). – Die Reihe der nichtmetallischen Werkstoffe wurde vervollständigt mit Angaben über Email, Beton, feuerfeste Kitten und Zemente, flüssige organische Beschichtungsmittel, Polyamide und einer Übersicht über Anstrichstoffe. – Neben der schon in früheren Besprechungen erwähnten sehr nützlichen Zusammenstellung der Normen sei auch auf die zahlreichen Literaturangaben hingewiesen, wobei jedoch stets zu beachten ist, daß diese in der Regel beim Erscheinen der Blätter bereits fünf bis zehn Jahre alt sind, so daß sie bei den stark im Flusse befindlichen Gebieten nicht unbedingt dem neuesten Stand der Entwicklung entsprechen dürften.

F. Aebi

Advances in Clinical Chemistry. Vol. 9. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XXVIII + 394 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 16.00. – Der neueste Band dieser bekannten Reihe von Fortschrittsberichten beginnt mit einem Nachruf auf HARRY H. SOBOTKA, den Initianten und verdienten Mitherausgeber dieser Reihe, und einem Nachruf auf KURT STEINITZ, welcher den besten Beitrag zu diesem Band beigezeichnet hat. Von den insgesamt sechs in diesem Band enthaltenen Übersichten sind vier relativ kurz gefaßt und betreffen spezielle Problemstellungen: J. A. OWEN (Effekt of injury on plasma proteins) gibt einen Überblick über die Veränderungen des Serumweißbildes, wie sie im Anschluß an schwere Verletzungen zu beobachten sind. Der Beitrag von EVERETT L. SCHILLER (Progress and problems in the immunodiagnosis of helminthic infections) gibt einen interessanten Einblick in die Antigen-Antikörper-Reaktionen, wie sie sich bei massivem Parasitenbefall abspielen und welche die Reaktionsweise des Wirtsorganismus entscheidend zu beeinflussen vermögen. STANLEY BERLOW (Abnormalities in the metabolism of sulfur-containing amino acids) gibt eine zusammenfassende Darstellung der im Bereich des Stoffwechsels der schwefelhaltigen Aminosäuren auftretenden Enzymdefekte: Homo-

cystinurie, Cystathioninämie, Cystinose und Cystinurie. T. P. WHITEHEAD (Blood hydrogenion: Terminology, physiology, and clinical applications) faßt in seinem knapp und konzis geschriebenen Referat das zusammen, was der klinische Chemiker über das Blut-pH wissen muß. Die mit Abstand umfangreichsten Beiträge sind einerseits den Isoenzymen (verfaßt von A. L. LATNER) und der Diagnostik der Glykogenspeicherkrankheiten (verfaßt von KURT STEINITZ) gewidmet. Bereits zehn Jahre nach Entdeckung der Heterogenität der Enzyme erscheint es sehr gewagt, das heute über Isoenzyme Bekannte in einem einzigen Handbuchbeitrag zusammenfassend darstellen zu wollen. Die Fülle des Stoffes und die überaus große Zahl von Arbeiten haben es denn auch mit sich gebracht, daß sich der Autor nur auf das ihm wesentlich Erscheinende konzentrieren mußte. Trotzdem gleicht dieses Kapitel eher einem Katalog. Eine engere Umgrenzung des gestellten Themas wäre wohl am Platze gewesen. Wenn z.B. auf Seite 143 der Polymorphismus der sauren Erythrocyten-Phosphatase in zehn Zeilen abgehandelt wird, oder wenn z.B. auf Seite 144 die genetischen Varianten der Serum-Pseudocholinesterase in drei Zeilen gerade noch Erwähnung finden, so muß dies als magere, farblose und oberflächliche Darstellung bezeichnet werden. Demgegenüber besticht der Beitrag über die Glykogenosen durch Gründlichkeit und Prägnanz in der Darstellung. Es wird darin ein vorzüglicher Überblick über die biochemischen Grundtatsachen und die diagnostischen Möglichkeiten, wie Glykogenanalyse, Metabolitenbestimmungen, Funktionstests usw., gegeben. Alle Beiträge, speziell der letzterwähnte, sind vorzüglich illustriert und dokumentiert. Auch sie werden dem guten Ruf, den diese Fortschrittsberichte in Fachkreisen genießen, durchaus gerecht.

H. Aebi

Les éléments transuraniens artificiels. Par G. T. SEABORG. Fondements de la chimie moderne, vol. 1. XII + 166 pages. Dunod, Paris 1967. Broché. – La découverte de nouveaux éléments a toujours passionné le chimiste; dans les temps modernes, après les méthodes de la spectroscopie, ce sont celles de la radiochimie qui ont permis de combler les dernières lacunes de la table de MENDELEËFF. Il ne restait bientôt plus qu'à chercher à étendre cet édifice vers les éléments très lourds: ce travail fut mené avec brio dans quelques centres privilégiés quant à leur équipement, par d'éminents chimistes: l'auteur de la monographie en est un. G. T. SEABORG, qui a cosigné une bonne partie des publications dans le domaine des transuraniens, était un des mieux placés pour décrire d'une manière aussi vivante que compétente l'histoire de la synthèse des derniers éléments de la classification périodique; cette partie de la monographie en occupe tout le premier tiers. La question importante de la place des transuraniens dans la classification est présentée ensuite, suivie de l'exposé des méthodes expérimentales de recherche, souvent nouvelles, qui caractérisent cette partie de la chimie, complétée par un chapitre consacré aux prévisions sur l'existence et les propriétés d'éléments encore plus lourds, et un autre sur les applications présentes ou futures des transuraniens. – La seconde partie de la monographie est consacrée à l'étude plus détaillée des propriétés des actinides: sources naturelles ou méthodes de synthèse d'abord, structure électronique ensuite, propriétés physicochimiques, et enfin propriétés nucléaires. La liste des isotopes des transuraniens, en annexe, complète l'ouvrage. Ce livre très clair est agréable à lire et constitue une intéressante mise au point dans un domaine très actuel; les traducteurs se sont acquittés de leur tâche avec un plein succès.

P. Lerch

Textile Chemistry. Von R. H. PETERS. Vol. II: *Impurities in Fibres; Purification of Fibres.* XIV + 374 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden Fl. 65.-. – Mehr als vier Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes ist der zweite des auf drei Bände veranschlagten Textilchemiewerkes von R. H. PETERS, Inhabers des Lehrstuhls für Textilchemie an der Technischen Hochschule Manchester, erschienen. Der erste Band behandelt die Chemie der Faserstoffe, der zweite Band enthält vor allem chemische Behandlungsmethoden von Faserstoffen (Waschen, Bleichen, Mercerisieren, Carbonisieren usw.) sowie einige Kapitel über Gebiete, die im Zusammenhang mit der Textilveredlung von Bedeutung sind (Wasser, Metallkomplexbildung, Ionenaustausch, Stärke, Öle, Fette und Wachse als Begleitsubstanzen natürlicher Fasern). Aus diesen Gründen wurde offenbar der ursprünglich für den zweiten Band vorgesehene Titel (*The Chemistry of Scouring, Bleaching and Surface Active Agents*) durch den Titel «*Impurities in Fibres; Purification of Fibres*» ersetzt. Die Textilchemikalien sollen zusammen mit den Farbstoffen und Färbeverfahren im dritten Band behandelt werden. So wie der erste Band zeichnet sich auch dieser Teil dadurch aus, daß die Diskussion streng auf den rein chemischen Grundlagen aufbaut und sich nicht in technologischen Rezepten verliert. Sehr deutlich

kommt dies z.B. im Kapitel über das Bleichen von Cellulosefasern mit Hypochlorit zur Geltung: Mit Recht basiert der Autor zum größten Teil auf den grundlegenden Arbeiten von M. LEWIN. Im Gegensatz zu andern Textilchemiebüchern und Zusammenfassungen über Bleichvorgänge faßt R. H. PETERS die recht anspruchsvollen kinetischen und analytischen Grundlagen von LEWIN in einer Weise zusammen, die zeigen, daß PETERS der Auffassung ist, daß in der Textilchemie heute die rein chemischen quantitativen Grundlagen zum Zuge kommen müßten und daß die Zeit der empirisch technologischen Beschreibung vorbei ist! Daß eine solche Behandlung nicht in allen Kapiteln möglich ist, liegt nicht am Autor dieses Buches, sondern an der Tatsache, daß auf diesen Gebieten noch viel Forschungsarbeit zu leisten ist. Auch diesem Band ist eine weite Verbreitung zu wünschen, und wir hoffen, bald auch im Besitz des dritten abschließenden Teiles (Textilchemikalien, Farbstoffe usw.) zu kommen.

H. Zollinger

Metallkomplex-Farbstoffe. Von H. BAUMANN und H. R. HENSEL. *Fortschritte der chemischen Forschung*, herausgegeben von E. HEILBRONNER, U. HOFMANN, K. SCHÄFER und G. WITTIG, Band 7, Heft 4. 141 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 48.-. – Daß die Serie der «*Fortschritte der chemischen Forschung*» nun mit einem die Metallkomplexfarbstoffe behandelnden Band ergänzt worden ist, wird sicher von breiten Kreisen lebhaft begrüßt. Denn damit ist endlich eine seit langem empfundene Lücke geschlossen worden. Den Verfassern ist es zweifellos gelungen, das an sich heterogene und weit gespannte Gebiet übersichtlich zu unterteilen und in sehr kondensierter, präziser und leicht faßlicher Form darzustellen. Und da die einschlägige Literatur sozusagen lückenlos berücksichtigt ist, wird diese Neuerscheinung nicht nur dem Hochschullehrer und Chemiestudenten einen Überblick verschaffen, sondern auch dem im Gebiete tätigen Forscher oder Praktiker als Nachschlagewerk dienen. Daß der äußere Umfang so bescheiden geblieben ist und alle Weitschweifigkeiten fehlen, macht das Büchlein um so wertvoller. Als Schönheitsfehler empfinden wir die unseres Erachtens unrichtig verwendete «genetische» Schreibweise. Der alte Begriff der Hauptvalenz wird mit der durch freie Elektronenpaare eines ionisierten Donatoratoms zustande gekommenen Bindung durch-einander gebracht, wodurch das Chrom die Hauptvalenz 4 erhält.

G. Schetty

The Chemistry of the Vitamins. Von S. F. DYKE. *The Chemistry of Natural Products*, Vol. 6. 363 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1965. Gebunden 67 s. – Entsprechend dem Titel des Buches liegt das Hauptgewicht auf Formeln und spektrophotometrischen Daten über die Vitamine. In mehreren Fällen werden auch die biosynthetische Kette und bis zu einem gewissen Grad die Synthese im Laboratorium besprochen. Der mehr biochemisch Interessierte vermißt eine eingehende Besprechung der Bedeutung der Vitamine als Co-Faktor bei Enzymprozessen und anderen biologisch wichtigen Vorgängen. Dies ist bedauerlich, ebenfalls daß die Besprechung der Vitaminkrankheiten vollkommen ungenügend und teilweise sogar irreführend ausfallen.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Anorganische Chemie.* Von F. A. COTTON und G. WILKINSON. Übersetzung aus dem Englischen. XIV + 1065 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 69.-.
- The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium.* Von R. J. CALLOW. VIII + 248 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 60 s.
- Les complexes en chimie analytique.* Von A. RINGBOM. XIV + 369 Seiten. Dunod, Paris 1967. Gebunden 68 F.
- Introduction to Organic Chemistry.* Von C. H. DEPUY und K. L. RINEHART jr., XII + 392 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1967. Gebunden 68 s.
- Organic Chemistry of Macromolecules.* An Introductory Textbook. Von A. RAVVE. XIV + 498 Seiten. Verlag Dekker, Inc., New York 1967. Gebunden \$ 18.75.
- Methods of Elemento-Organic Chemistry.* Herausgegeben von A. N. NESMEYANOV und K. A. KOCHESHKOV. Vol. 3: *The Organic Compounds of Zinc and Cadmium.* Von N. I. SHEVERDINA und K. A. KOCHESHKOV. X + 252 Seiten. North-Holland, Amsterdam 1967. Gebunden Hfl. 36.-.

- Scientific Innovation and Industrial Prosperity.* Von J.A. ALLEN. 144 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden Hfl. 20.-.
- Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 2nd Edition. Von R.M. SILVERSTEIN und G.C. BASSLER. X + 256 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 75 s.
- Energy Changes in Biochemical Reactions.* Von I.M. KLOTZ. X + 108 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 5.95.
- Chelates in Analytical Chemistry.* Vol. 1. Herausgegeben von H.A. FLASCHKA und A. J. BARNARD jr. XII + 418 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 18.75.
- The British Paint Industry.* Von F. ARMITAGE. X + 173 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1967. Gebunden 27 s 6 d.
- Organic Reactions.* Vol. XV. Herausgegeben von A.C. COPE. VIII + 607 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 145 s.
- Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules.* An Application of Molecular Orbital Theory. Von H. SUZUKI. XIV + 568 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 24.00.
- Advances in Heterocyclic Chemistry.* Vol. 8. Herausgegeben von A.R. KATRITZKY und A.J. BOULTON. XIV + 404 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 19.00.
- Progress in Reaction Kinetics.* Vol. 4. Herausgegeben von G. PORTER. VIII + 523 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1967. Gebunden 100 s.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* Vol. 6: *Enzymes to Finishing.* Herausgegeben von H.F. MARK, N.G. GAYLORD, und N.M. BIKALES. XIV + 818 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s, Subskriptionspreis 300 s.
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.* Vol. 5: *Electrochemical Engineering.* Herausgegeben von P. DELAHAY und W. TOBIAS. XII + 325 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 116 s.
- Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry.* Herausgegeben von G. SNATZKE. Proceedings of NATO Summer School held at Bonn, 1965. XVI + 416 Seiten. Verlag Heyden, London 1967. Gebunden £ 4.16 s (\$ 13.50).
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik.* Neue Serie. Herausgegeben von K.-H. HELLEWEGE. Gruppe II: *Atom und Molekularphysik*, Band 4: *Molekelkonstanten aus mikrowellen-spektroskopischen Messungen.* Von BARBARA STARCK. X + 225 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 110,-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibaphasol B*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues Koazervierungsmittel, ähnlich den bisherigen Cibaphasol AS und C, jedoch speziell für das kontinuierliche Färben von Wollkammzug und loser Wolle entwickelt. Das Produkt zeichnet sich aus durch eine sehr gute Netzwerkwirkung, ein gutes Farbstofflösevermögen, eine gute Stabilität in sauren Medien und in Gegenwart von Chromsalzen und besitzt eine fixierungsfördernde Wirkung auf die Farbstoffe. Die Koazervatbildung braucht nicht besonders kontrolliert zu werden. Cibaphasol B läßt sich mit weiteren Applikationsprodukten, wie Mottenschutzmitteln, optischen Aufhellern usw., kombinieren. Beim Auswaschen zeigt das Produkt eine reinigende Wirkung und ist biologisch gut abbaubar.

® *Pergaprint A*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein vielseitig anwendbarer Aminoplast für die wasser- und naßabriebfeste Ausrüstung oberflächenveredelter Papiere insbesondere in Kombination mit Stärke.

Das Produkt kann in der Oberflächenveredlung und überdies auch in der Masse eingesetzt werden. Neben der Wasser- und Naßabriebfestigkeit verbessert Pergaprint A auch die drucktechnischen Eigenschaften der damit ausgerüsteten Papiere. Es zeichnet sich aus durch vorzügliche Verträglichkeit mit Bindemitteln und Zusätzen sowie durch hohe Viskositätsstabilität der Streichmassen. Pergaprint A verbessert zudem, als Zusatz zur Tauchflotte, die Wasserechtheit von Säurefarbstoffen.

® *Lanasolscharlach 2R*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer Vertreter der vor kurzem auf den Markt gebrachten Wollfarbstoffe mit aktivierter Reaktivgruppierung und entspricht ebenfalls dem hohen Echtheitsstandard dieser Farbstoffklasse. Die Nuance ist ein außerordentlich brillantes Scharlach, welches in der Reinheit von keinem der vergleichbaren Reaktivfarbstoffe erreicht wird. Die Hauptverwendung liegt bei reinen Scharlachtönen und entspricht somit einer dringenden Forderung aus der Praxis. Dank der ausgezeichneten Beständigkeit in Druckpasten, vorzüglichen Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und der sehr guten Löslichkeit eignet sich Lanasolscharlach 2R auch für den Druck auf Wolle und Naturseide.

® *Deorlinlichtgelb 7GL* ist ein sehr reiner grünstichiger Gelbfarbstoff für das Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfaserstoffen. Das Produkt ist besonders geeignet zur Herstellung grünstichiger Gelbtöne für Buntartikel sowie reiner Grünnuancen. Der Farbstoff bildet mit Deorlinlichtrot 2GL und -lichtblau 3RL ein vorzügliches Trichromiesystem. Deorlinlichtgelb 7GL besitzt ein gutes Aufbauver-

mögen und, auch in hellen Tönen, sehr gute Licht- sowie ausgezeichnete Naßechtheiten. Das Produkt eignet sich besonders für Artikel aus Hochbausch- oder Stapelfasergarnen mit hohen Echtheitsansprüchen, wie z. B. Oberkleidungs-, Dekorations- oder Vorhangstoff, sowie Teppiche.

® *Deorlinlichtrot 2GL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues, gelbstichiges, gedecktes Rot für das Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfaserstoffen. Der neue Farbstoff zeigt ein ideales Verhalten in Trichromiekombinationen, besonders mit Deorlinlichtgelb 4RL und -lichtblau 3RL sowie -lichtgelb 7GL. Die sehr gute Lichteinheit gilt auch für helle Nuancen und Kombinationstöne mit den oben aufgeführten Farbstoffen. Deorlinlichtrot 2GL erzielt zudem hohe Naß- und sehr gute Dekaturechtheiten und besitzt ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen. Die Haupteinsatzgebiete sind Oberbekleidungs- und Dekorationstextilien sowie Teppiche mit hohen Echtheitsansprüchen aus Hochbausch- oder Stapelfasergarnen.

® *Deorlinlichtblau 3RL*, ein Originalprodukt der CIBA, bildet als rotstichiges Blau nuancenmäßig eine wertvolle Ergänzung der Deorlinlichtgamme zum Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfaserstoffen. Zusammen mit Deorlinlichtgelb 4RL und -lichtrot 2GL bildet der neue Farbstoff ein ideales Trichromiesystem und ist zudem mit weiteren Deorlinlichtfarbstoffen gut kombinierbar. Das Produkt weist eine hervorragende Lichteinheit, auch in Kombinationen oder hellen Tönen, sowie sehr gute Naß- und Dekaturechtheiten auf. Deorlinlichtblau 3RL wird besonders zur Befriedigung hoher Echtheitsansprüche auf Oberbekleidungs- oder Dekorationstextilien sowie Teppichen aus Hochbausch- oder Stapelfasergarnen eingesetzt.

® *Deorlindunkelblau 2R*, ein Originalprodukt der CIBA, bildet eine wertvolle Ergänzung des Sortimentes der Farbstoffe für Polyacrylnitrilfasern. Der Farbstoff ermöglicht die Einstellung reiner blumiger Dunkelblau- und Olivnuancen, die mit den bisherigen Sortimentsprodukten nur schwer erzielt werden konnten. Daneben kann das Produkt auch als wirtschaftliches Blau-Kombinationselement, besonders zur Erzielung von Grün-, Olive- oder Brauntönen, eingesetzt werden. Deorlindunkelblau 2R zeigt ein einfaches Applikationsverhalten, baut gut auf und besitzt ein gutes Egalisiervermögen sowie eine hohe Licht- und Dekaturechtheit. Der neue Farbstoff eignet sich zum Färben von Hochbausch- oder Stapelfasergarnen aus Polyacrylnitril verschiedenster Provenienz.

® *Deorlinschwarz GL* ist eine neue, neutrale bis grünstichige Schwarzmarke für das Färben von Polyacrylnitrilfaserstoffen. Das Produkt erzielt auf allen üblichen Acrylfasertypen tiefe Schwarztöne. Deorlinschwarz GL weist gute Licht-, Naß- und Dämpfechtheiten sowie eine gute Wollreserve auf. Der Farbstoff wird auf Polyacrylnitrilfasern in allen Verarbeitungsstadien für Pullover und andere Bekleidungsartikel eingesetzt.

® Registrierte Marke.

Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen*

Von J. W. BREITENBACH

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Summary

The chemical base of popcorn polymer formation is described. Optical anisotropy of popcorn polymers and the corresponding straining of the polymer in microscopical dimensions are discussed. The mechanochemical character of proliferous polymerization is demonstrated on several systems; it is possible to induce a chemical process directly by mechanical damage of an appropriate polymer. The formation of new crosslinks during polymer poliferation is shown; it seems most probable that these crosslinks are formed by chain entanglements occurring during chain propagation. A certain specificity of the proliferation process is due to the reactivity of the monomers used. ESR spectroscopy allows to identify the free radicals occurring in popcorn polymer systems and to give some indications on their kinetic behavior.

Die Bildung unlöslicher und wenig quellbarer, hohlraumreicher und daher undurchsichtiger, weißer Polymermassen an Stelle der normalen glasklaren Produkte ist ein für die radikalische Polymerisation in vernetzten Systemen bei bestimmten Reaktionsbedingungen charakteristischer Vorgang. Ihr Aussehen hat diesen Polymeren den Namen Popcornpolymere (daneben auch Schwamm-, Blumenkohl-, Knötchenpolymere, körnige und krustige Polymere) verschafft. Nach ihrer Fähigkeit, nach dem ersten Auftreten eines solchen Polymeren ein polymerisierendes System mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit in eine Popcornpolymermasse umzuwandeln, wurden sie als proliferierende oder Proliferationspolymere bezeichnet.

Chemische Grundlagen

Nach der chemischen Natur der Monomeren kann man drei Hauptgruppen von Systemen unterscheiden, in denen die Bildung von Popcornpolymeren beobachtet wurde:

1. Substanzen mit zwei oder mehr Doppelbindungen im Molekül, hauptsächlich Butadien und seine Derivate;
2. Monovinylverbindungen mit einem gewissen Gehalt an höher ungesättigten Verbindungen, die als Vernetzer wirken, z. B. Styrol-Divinylbenzol;

3. Gewisse Monovinylverbindungen, z. B. Methylacrylat, oder Monovinylkopolymerisationssysteme, z. B. Acrylnitril-Styrol.

Zuerst beobachtet wurde die Erscheinung 1901 von J. KONDAKOW¹ an 2,3-Dimethylbutadien-1,3. Nach einjähriger Aufbewahrung einer Probe dieser Substanz in einem zugeschmolzenen, zu etwa $\frac{2}{5}$ gefüllten Gefäß bei Raumtemperatur, war sie völlig in eine weiße feste Masse umgewandelt, die das ganze Fläschchen in Form eines Schwammes erfüllte; diese Masse erschien im Mikroskop amorph. Ähnliche Produkte wurden später von anderen Autoren aus Isopren und Butadien dargestellt, und schließlich fand der Kondakowprozeß gegen Ende des Ersten Weltkrieges sogar eine gewisse technische Anwendung, da Methylkautschuk H von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, bei 30°C in einer Reaktionsdauer von 6 bis 10 Wochen im wesentlichen durch Proliferationspolymerisation von Dimethylbutadien dargestellt wurde.

Die ersten Popcornpolymeren in einem Mono-Divinylsystem wurden von STAUDINGER und HUSEMANN² bei der Kopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol als weiße Krusten beschrieben. Ein großer Vorteil dieser Mischungssysteme ist es, daß durch Variation des Konzentrationsverhältnisses der beiden Komponenten optimale Bedingungen für die Popcornpolymerbildung gefunden werden können. Man kann heute die meisten Monomeren, die zur Bildung hochmolekularer Produkte fähig sind, durch Kopolymerisation mit geeigneten Vernetzern in Popcornpolymere umwandeln.

STAUDINGER und URECH³ beobachteten bei der Polymerisation von Acrylsäure bei tiefer Temperatur die Bildung weißer opaker Massen, die nach unserer heutigen Kenntnis zur Klasse der Popcornpolymeren gehören. Später wurde die proliferierende Polymerisation bei Acrylsäuremethylester und in verwandten Kopolymerisationssystemen gefunden^{4,5}.

¹ J. KONDAKOW, *J. prakt. Chem.* 64 (1901) 109.

² H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 1618.

³ H. STAUDINGER und E. URECH, *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 1107.

⁴ J. W. BREITENBACH und A. FALLY, *Mh. Chem.* 82 (1951) 1118.

⁵ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Kolloid-Z.* 214 (1966) 101.

* Vortrag, gehalten am 26. Januar 1967 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Von einer Reihe von Autoren wurde versucht, den Mechanismus dieses bemerkenswerten Polymerisationsprozesses aufzuklären. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, denn so interessante Einzelheiten auch aufgefunden wurden, es gelang doch nicht, zu einem wirklichen Verständnis der Polymerproliferation zu gelangen.

Es sollen vielmehr im wesentlichen die Ergebnisse beschrieben werden, die wir selbst erhalten haben, seit wir im Jahre 1963 zum erstenmal die mikroskopisch-optisch anisotrope Natur dieser Polymeren beobachteten⁶.

Es zeigte sich, daß die Popcornpolymeren aus einzelnen optisch anisotropen Bereichen aufgebaut sind, wobei eine einheitliche Orientierung nur über mikroskopische Dimensionen gegeben ist. Die Verhältnisse lassen sich durch polarisationsmikroskopische Farbaufnahmen sehr anschaulich zeigen. Da ihre Wiedergabe hier aus technischen Gründen nicht möglich ist, sei auf entsprechende Veröffentlichungen verwiesen^{7,8}.

Die optische Anisotropie entspricht einer mechanischen Deformation während des Polymerisationsvorganges, die dann im Polymeren so stark fixiert ist, daß sie auch durch eine der Gleichgewichtsquellung der Popcornpolymeren in guten Lösungsmitteln entsprechende 20- bis 30prozentige Flüssigkeitsaufnahme nicht beseitigt wird. Die Größe der optischen Doppelbrechung, die sich aus den beobachteten Interferenzfarben ergibt, hängt in ausgeprägter Weise von der chemischen Natur des Popcornpolymeren ab, und zwar haben von den bisher untersuchten, *m*-Bromstyrol- und 2,5-Dichlorstyrolpopcornpolymeren die höchste Anisotropie; auch alle anderen kernsubstituierten Styrolerivate, ebenso Styrol- und Vinylpyridinpopcorn, sind stark anisotrop und auch Butadien- und Chloroprenpopcorns. Demgegenüber zeigen Acrylat- und Methacrylatpopcorns nur eine sehr geringe Doppelbrechung.

Um die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten zu finden, wurde die Deformationsdoppelbrechung homogener, elastischer Polystyrol- und Polymethylmethacrylatgele untersucht⁹. Unter Verwendung der KUHNschen Theorie der Spannungsdoppelbrechung^{10,11} ergeben sich in Abhängigkeit vom Quellungsmittel für die Differenz der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Achse des statistischen Fadenelementes bei Polystyrol Werte von $-0,86$ bis $-1,59 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$, bei Polymethylmethacrylat solche von $0,55$ bis $1,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Absolutwerte liegen beim Polystyrol um mehr als eine Größen-

ordnung höher; man kann annehmen, daß dieser Unterschied auch für die verschiedene Anisotropie der entsprechenden Popcornpolymeren verantwortlich ist und nicht etwa Unterschiede in der Größe der Deformation.

Ein verhältnismäßig einheitlicher Grenzwert für die spontane Deformation bei der Polymerproliferation ist verständlich, da bei stärkerer Beanspruchung des Netzwerkes eine Sprengung der Kettenmoleküle eintreten wird. Eine solche chemisch-mechanische Wirkung des Polymerisationsprozesses kann tatsächlich mikroskopisch¹² und makroskopisch¹³ leicht beobachtet werden.

Die makroskopische Veränderung einer Popcornpolymerprobe beim Proliferationswachstum ist aus Abb. 1 zu ersehen. Diese Probe hatte ursprünglich zylindrische Gestalt mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Höhe von etwa 3 cm. Sie war durch thermische Polymerisation von Styrol mit 2,3% *p*-Divinylbenzol bei 70°C ohne Starterzusatz in einem Glasrohr gewonnen worden. Bei vollständigem Umsatz nahm das Polymerisationsprodukt etwa das doppelte Volumen des Monomergemisches ein und bildete einen weißen undurchsichtigen Körper mit beträchtlicher Festigkeit und glatter, der Gefäßwand entsprechender Oberfläche.

Dieses Popcornpolymere wurde in eine größere Menge an reinem Styrol eingebracht und bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Es zeigte nur eine sehr geringe Quellung und blieb durch mehrere Tage hindurch unverändert. Erst dann begann das Polymere durch die in seinem Inneren stattfindende Proliferation aufzureißen. Dieser Prozeß zerstörte im Verlauf von drei Wochen seine Gestalt vollständig; sein Zustand nach dieser Zeit ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das Endprodukt ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial eine spröde, leicht zerbrechliche Masse.

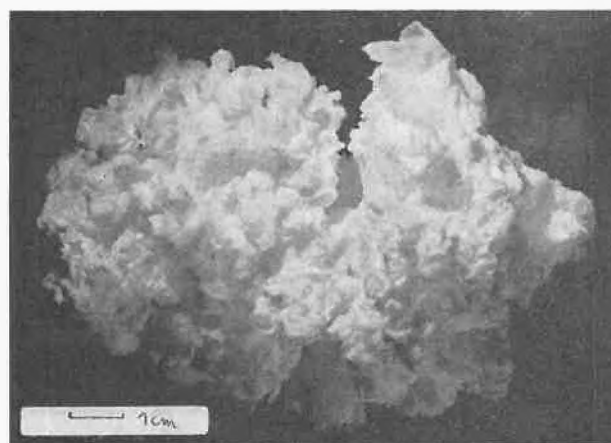


Abb. 1. Styrolpopcornpolymere, entstanden durch Wachstum eines zylindrischen Styrol-*p*-Divinylbenzolpopcornpolymeren in Styrol auf 12faches Gewicht

⁶ J. W. BREITENBACH, A. PREISINGER und E. TOMSCHIK, *Mh. Chem.* 94 (1963) 807.

⁷ J. W. BREITENBACH, *Mh. Chem.* 95 (1964) 1225.

⁸ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Makromol. Chem.* 90 (1966) 298.

⁹ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1399.

¹⁰ W. KUHN, R. PASTERNAK und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1705.

¹¹ R. PASTERNAK und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 340.

¹² J. W. BREITENBACH und H. DWORAK, *Mh. Chem.* 96 (1965) 965.

¹³ J. W. BREITENBACH und H. DWORAK, *Mh. Chem.* 96 (1965) 1878.

Analytischer Nachweis der Kettensprengung

Auf chemischem Wege wurde die weitgehende Zerteilung eines Popcornpolymeren bei der Proliferation schon 1956 von PRAVEDNIKOV und MEDVEDEV^{14, 15} nachgewiesen. Sie verwendeten ein radioaktiv markiertes Chloroprenpopcornpolymeres, das in nicht markiertem Chloropren auf sein 5faches Gewicht angewachsen war, und fanden eine verhältnismäßig gleichmäßige Verteilung des ursprünglichen Materials im Endprodukt.

Analoge Versuche wurden am Proliferationswachstum eines 2,5-Dichlorstyrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in reinem Styrol ausgeführt¹³. Nach einem Wachstum des Keimes auf sein 27faches Gewicht wurden vom Endprodukt Proben analysiert, deren jede etwa $\frac{1}{100}$ seiner Masse ausmachte. Die Chlorgehalte dieser Proben variierten bis zu einem Faktor 6, aber selbst in den Teilchen mit dem größten Chlorgehalt ist eine Verdünnung des Ausgangspolymeren auf etwa das zehnfache eingetreten. Eine so weitgehende Zerlegung des Polymeren ist nur durch eine in großem Ausmaß stattfindende Sprengung von C-C-Bindungen in der Hauptkette des Polymeren möglich.

Chemisch-mechanische Wechselwirkungen

Einen tieferen Einblick in die chemisch-mechanischen Wechselwirkungen beim proliferierenden Wachstum liefern wieder die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen.

In den meisten Fällen werden in den Styrol-Divinylbenzol-Systemen glasige Polymere und Popcornpolymere nebeneinander gebildet, und die glasigen Produkte besitzen keine Proliferationsfähigkeit. Hängt aber ein solches glasiges Polymeres noch mit einem Popcornteilchen zusammen, so kann es durch dessen Auseinanderwachsen gespannt und schließlich eingerissen werden; gerade diese Reißstellen werden dann zum Ausgangspunkt der Bildung neuer Popcornpolymerer.

Diesen Effekt kann man auch willkürlich erzielen, wenn man ein neben einem Popcornpolymeren gebildetes glasiges Polymeres möglichst unter Sauerstoffausschluß mit einer Nadel durchlöchert oder mit einer Rasierklinge einschneidet. Beim Einbringen in ein geeignetes Monomeres beginnt in vielen Fällen gerade an den mechanisch beschädigten Stellen die Bildung von Popcornpolymeren⁸. Ein solcher Versuch ist in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Es handelt sich um dünne Stückchen eines glasigen *m*-Bromstyrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren, das an und für sich in monomeren Styrol keine Proliferation zeigt.

In den Abbildungen 2 und 3 sind zwei Stückchen, die mit kleinen Schnitten (Rasierklinge) und Löchern (Nadel) versehen wurden, nach 64 Stunden Verweilzeit in

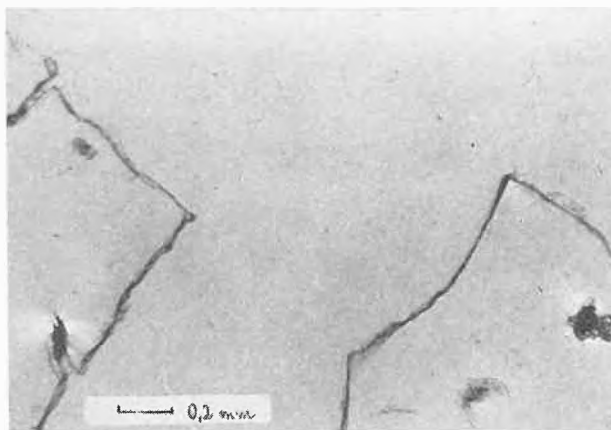


Abb. 2. Glasiges *m*-Bromstyrol-*p*-Divinylbenzopolpolymeres, künstlich mit Schnitten und Löchern versehen, 64 Stunden in Styrol bei 70°C

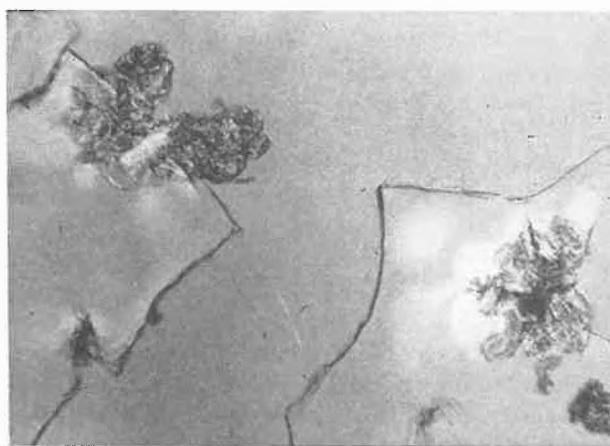


Abb. 3. Gleiches Objekt wie in Abb. 2; 112stündige Proliferation bei 70°C

Styrol wiedergegeben. An einem Schnitt und einem Loch ist die eingetretene Proliferation schon deutlich zu erkennen. Die dunklen Stellen sind Proliferationspolymeres, die sie umgebenden hellen Flecke zeigen die durch die Proliferation im glasigen Material hervorgerufenen Spannungen an. Abb. 3 zeigt das gleiche Objekt nach einer weiteren Proliferationsdauer von 48 Stunden. Die chemischen Folgen der mechanischen Einwirkung und die mechanische Wirkung des chemischen Prozesses sind klar ersichtlich.

Die mikroskopische Form der Popcornpolymerteilchen ist in den meisten Fällen sehr unregelmäßig, doch werden unter gewissen Bedingungen auch solche mit einem verhältnismäßig regelmäßigen körnchenartigen Aufbau erhalten. Im Falle der Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylat-Popcornpolymeren wurden an solchen Körnchenpopcorns bemerkenswerte mechanische Effekte beobachtet. Diese Körnchen wachsen unter ungefährrer Beibehaltung ihrer Gestalt und beginnen im Laufe des Wachstums im Inneren, etwa in der Mitte, unter Bildung eines Hohlraumes zu zerreißen, während zunächst an der Außenseite noch ein intakter Polymermantel bestehen bleibt (Abb. 4). Es entstehen also Polymerpartikel

¹⁴ A.N. PRAVEDNIKOV und S.S. MEDVEDEV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 103 (1955) 461.

¹⁵ A.N. PRAVEDNIKOV und S.S. MEDVEDEV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 109 (1956) 579.

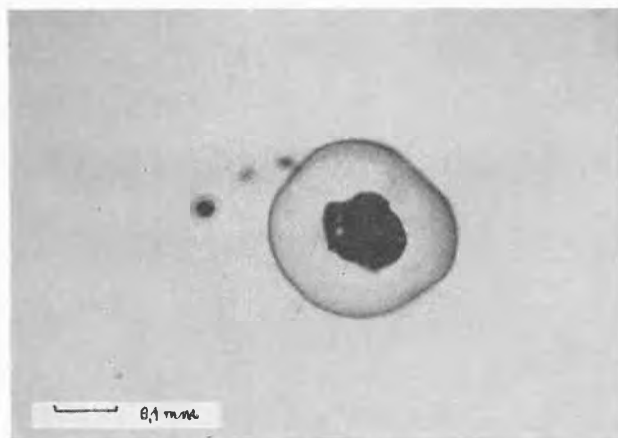


Abb. 4. Körniges Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylat-Popcornpolymeres

mit einem Hohlraum im Inneren, zu dem aber kein Monomeres vordringt, da es schon im Mantel polymerisiert. Ein solches Teilchen wurde in Styrol eingebracht, und hier trat zunächst die Proliferation weiter im Mantel auf (Abb. 5). Der Zuwachs an Styrolpopcornpolymerem ist an seiner starken optischen Anisotropie im Verhältnis zu der äußerst geringen des Methylmethacrylatpopcornpolymeren zu erkennen. Schließlich wird aber auch der Mantel zerrissen, und nun füllt das Monomere auch den inneren Hohlraum aus und dort kann weitere Proliferation einsetzen (Abb. 6). Abb. 7 zeigt einen Versuch, bei dem schon aufgesprengte Methylmethacrylatpopcorn-Körnchen in Styrol eingebracht wurden; hier setzt das Wachstum unmittelbar auch an den Innenflächen ein¹⁶.

Die gegenseitige Wechselwirkung zwischen mechanischen Effekten und Polymerproliferation ist mit diesen Versuchen eindeutig bewiesen: Die Polymerisation führt zu mechanischen Verformungen und schließlich zur Zerreißung des Polymeren, und die Zerreißung des Polymeren schafft neue Polymerisationszentren.

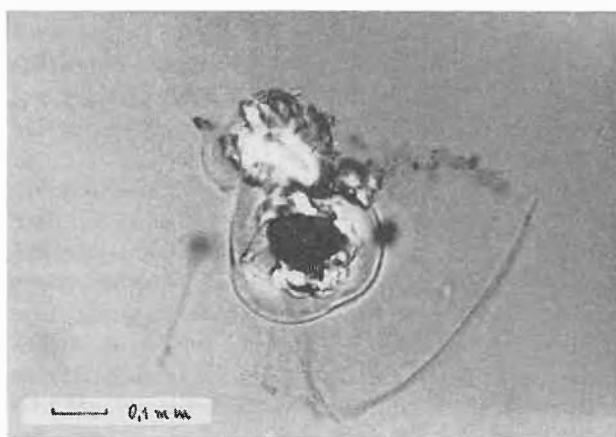


Abb. 5. Gleiches Objekt wie in Abb. 4; 23 Stunden Proliferation in Styrol bei 70°C

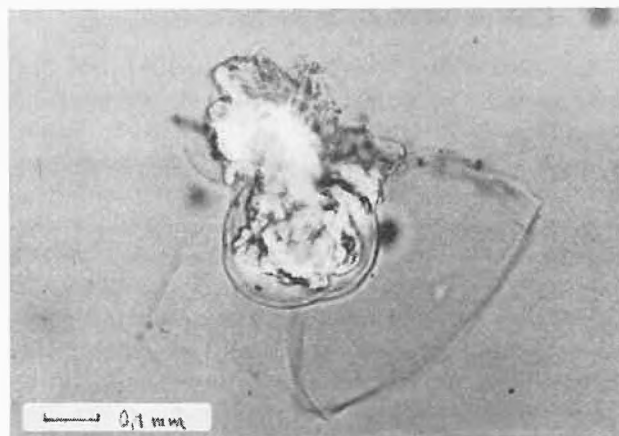


Abb. 6. Gleiches Objekt wie Abb. 5; 47 Stunden Proliferation in Styrol bei 70°C

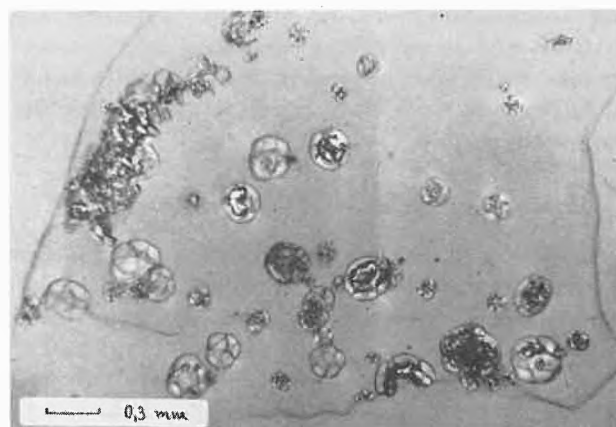


Abb. 7. Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylatpopcornpolymeres. Gesprengte Körnchen wachsen in Styrol bei 100°C durch 4 Stunden

Vernetzung bei der Polymerproliferation

Es bleibt zu klären, wie der eben beschriebene Prozeß bei seinem Ablauf in einer Monovinylverbindung wie Styrol zur Bildung unlöslicher, wenig quellbarer Systeme führen kann, wie also die notwendigen Vernetzungen in diesem System entstehen. Es ist schon bei der Popcornpolymerbildung im Styrol-Divinylbenzolsystem auffällig, daß der Quellungsgrad der Popcornpolymeren viel geringer ist, als der angewendeten Vernetzerkonzentration entsprechen würde. STAUDINGER² kam daher zu der Ansicht, daß die Popcornpolymeren einen höheren Divinylbenzolgehalt besitzen als die gleichzeitig entstehenden glasigen Polymeren; diese Annahme ist aber mit unserer heutigen Kenntnis des Kopolymerisationsprozesses nicht vereinbar.

Wir haben diese Frage zu klären versucht, indem wir an Stelle von Divinylbenzol einen Vernetzer benützten, der sich im Polymeren leicht spalten läßt und so eine selektive Zerstörung der Vernetzungsstellen erlaubt¹⁷.

¹⁶ H. BURGMANN, Dissertation, Universität Wien (1966).

¹⁷ J. W. BREITENBACH, H. DWORAK, *J. Polymer Sci.* 4 (1966) 1328.

Nach RINGS DORF und GREBER¹⁸ eignen sich dafür Divinyl-Schiffsche Basen, deren C=N-Doppelbindungen durch saure Hydrolyse in organischem Medium rasch gespalten werden. Wir haben Popcornpolymere im System Styrol-Bis(4-methacryloxybenzyliden)äthylendiamin hergestellt. Diese besitzen die für Styrolpopcornpolymere charakteristische optische Anisotropie und quellen in Benzol nur ganz wenig. Setzt man diesem System einige Tropfen einer Tetrahydrofuranlösung von Dichloressigsäure zu, so verschwindet zwar die optische Anisotropie, und die Quellung nimmt etwas zu, die Polymeren gehen aber nicht in Lösung. Ein bei der gleichen Polymerisation neben dem Popcornpolymeren gebildetes glasiges Polymeres löste sich bei dieser Behandlung vollständig.

Es sind daher in den Popcornpolymeren neben den durch die Divinylverbindung eingeführten Vernetzungsstellen noch weitere Vernetzungsstellen vorhanden, die im vorliegenden Fall zwar nicht ausreichen, um die durch den Polymerisationsprozeß hervorgerufenen Spannungen zu fixieren, die aber doch nur eine geringe Quellung des Polymeren erlauben. Bei der geringen Übertragungsaktivität der wachsenden Polystyrolkette erscheint ein Vernetzungsmechanismus durch Kettenübertragung zum Polymeren und Vereinigung der wachsenden Ketten durch Kombinationsabbruch nicht sehr wahrscheinlich; man wird eher annehmen müssen, daß das Wachstum einer an das Gerüst befestigten Kette in einem Polymergerüst zu einer großen Zahl von Kettenverschlingungen führt, die dann physikalische Vernetzungsstellen bilden.

Die Feststellung einer solchen vom Vernetzergehalt unabhängigen Vernetzung bei den primären Popcornpolymeren läßt nun auch das Quellungsverhalten der Proliferationsprodukte verständlich erscheinen, da beim Proliferationsprozeß die gleichen Bedingungen gegeben sind.

Chemische Spezifität

Im allgemeinen scheint eine chemische Bindung der wachsenden Ketten an das Polymergerüst eine Voraussetzung für das Stattfinden des beschriebenen Prozesses zu sein, denn sonst wäre die beobachtete Spezifität der Proliferation nicht zu erklären.

Dafür seien nur zwei Beispiele angeführt. Ein Methylacrylatpopcornpolymeres zeigt in Styrol als Monomerem keine Proliferation; stellt man aber ein Methylacrylatpopcorn durch Kopolymerisation von Methylacrylat und geringen Mengen Glykoldimethacrylat her, so zeigt dieses in Styrol eine sehr starke Proliferation.

Ein Styrol-Divinylbenzolphopcornpolymeres proliferiert in Styrol bis zum 100fachen seines Gewichts und mehr; schließlich verlangsamt sich der Prozeß aber doch und kommt zum Stillstand; bringt man nun dieses zum

Stillstand gekommene Proliferationsprodukt in Methylmethacrylat als Monomerem, so setzt wieder Proliferation ein.

Die Erklärung für diese Phänomene liegt offenbar darin, daß eine wachsende Polystyrolkette eine anhängende Doppelbindung am Popcorngerüst benötigt, um sich mit diesem in einem Wachstumsschritt vereinigen zu können; sie besitzt eine zu geringe Übertragungsaktivität, um durch Kettenübertragung eine genügende Zahl von Polymerisationszentren am Popcorngerüst zu erzeugen, während die in dieser Hinsicht aktiveren wachsenden Polymethacrylatketten einen solchen Übertragungsmechanismus in Gang bringen können.

Nach unseren Erfahrungen findet der Start der Proliferation im Monomeren statt; bei Monomeren, die keine spontane thermische Polymerisation aufweisen, ist daher der Zusatz eines Radikalstarters notwendig, um Proliferationserscheinungen an eingebrachten Popcornpolymeren hervorzurufen¹⁹.

ESR-Messungen

Vom kinetischen Gesichtspunkt aus ist die große Geschwindigkeit der proliferierenden Polymerisation gegenüber der in homogener Phase verlaufenden besonders bemerkenswert. Sie läßt auf eine hohe Konzentration an wachsenden Radikalketten in dem Quellungsvolumen des Popcornpolymeren schließen, und daher wurde ein direkter Nachweis dieser Radikale durch Elektronspinresonanzmessungen versucht. Schon die ersten Versuche brachten hier einen durchschlagenden Erfolg²⁰. Ein lange Zeit gelagertes Styrol-*p*-Divinylbenzolphopcornpolymeres lieferte nach Einbringen in Styrol zunächst kein ESR-Signal, wohl aber nach mehrstündiger Verweilzeit; es konnte die gleichzeitige Proliferation und Zunahme der Signalintensität festgestellt werden; dabei war das Signal auf den Ort des proliferierenden Popcornpolymeren beschränkt, während die Styrolphase oberhalb des Popcorns kein Signal lieferte. Die stationäre Radikalkonzentration in monomerem Styrol bei Raumtemperatur ist also viel zu niedrig, um ein meßbares Signal zu erzeugen. Erst durch Wechselwirkung mit dem Popcorngerüst und die dadurch induzierten mechano-chemischen Prozesse erfolgt eine genügende Erhöhung der Radikalkonzentration; zugleich setzt die Bindung der wachsenden Radikale an das Popcorngerüst ihre Abbruchwahrscheinlichkeit herab, was ebenfalls die Ausbildung einer verhältnismäßig hohen Radikalkonzentration erleichtert. Es sei noch betont, daß die Quellung des Popcornpolymeren in einem indifferenten Lösungsmittel wie etwa Toluol zu keinem Auftreten eines ESR-Signals, also zu keiner meßbaren Radikalbildung führt. Weitere Elektronspinresonanz-

¹⁹ J. W. BREITENBACH, H. PREUSSLER, H. KARLINGER, *Mh. Chem.* 80 (1949) 150.

²⁰ J. W. BREITENBACH, D. CAMPBELL, A. SCHINDLER, *Polymer Letters* 3 (1965) 1017.

¹⁸ H. RINGS DORF und G. GREBER *Makromol. Chem.* 31 (1959) 50.

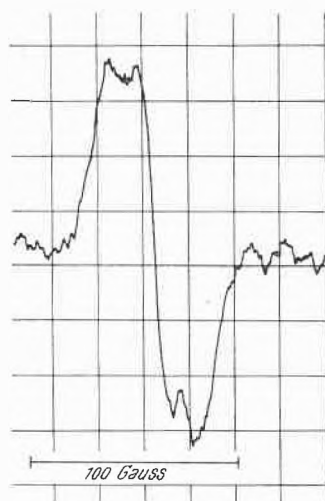


Abb. 8. ESR-Signal während der Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Styrol²¹

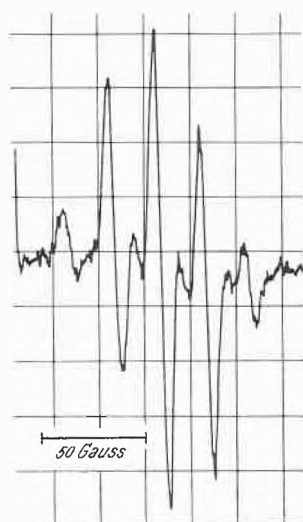


Abb. 9. ESR-Signal während der Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Methylmethacrylat²¹

²¹ J. W. BREITENBACH, H. BURGMANN, O. F. OLAJ und N. VANA, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1479.

messungen bei Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Styrol und Methylmethacrylat zeigten, daß man das für das entsprechende wachsende Radikal charakteristische ESR-Signal erhält²¹.

Dieser Befund sollte sich verallgemeinern lassen und eine bequeme Möglichkeit zur Charakterisierung verschiedenartiger wachsender Kettenradikale bilden. Bemerkenswert ist, daß die ESR-Signale auch erhalten bleiben, wenn man aus einem proliferierenden System das Monomere durch Abdampfen bei Raumtemperatur entfernt. Sie verlieren zwar verständlicherweise einen Teil ihrer Hyperfeinstruktur, aber ihre Intensität bleibt im wesentlichen erhalten, ein Beweis dafür, daß die Radikale in dem trockenen, festen Polymeren eine recht große mittlere Lebensdauer besitzen, z.B. beträgt für Polystyrolradikale unter bestimmten Bedingungen die Halbwertszeit bei 23°C 16 Tage. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Temperatur entsprechend einer scheinbaren Aktivierungsenergie von etwa 33 kcal/Mol ab, so daß die Halbwertszeit bei 100°C schon unterhalb einer Minute liegt.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den Polymethylmethacrylatradikalen am Popcorngerüst, diese sind eher noch stabiler; es ist nach 35 Minuten Verweilzeit des trockenen, radikalhaltigen Popcornmaterials bei 100°C noch ein eindeutiges ESR-Signal nachzuweisen.

Sehr verkürzt wird die Lebensdauer der Radikale, wenn man die vom Monomeren befreiten Proben wieder in einem indifferenten Lösungsmittel quellen läßt, was die Wichtigkeit der Beweglichkeit der radikalischen Kettenenden für ihre Abklingreaktion beweist und zugleich dafür spricht, daß in den proliferierenden Systemen eine zwar kleine, aber doch bestimmte Abbruchwahrscheinlichkeit vorhanden ist. Die Einwirkung von Luftsauerstoff beschleunigt das Verschwinden der Radikale in den trockenen Popcornpolymeren sehr stark. Die große Geschwindigkeit der Vernichtung der Radikale durch Luftsauerstoff ist in erster Linie die Ursache der Freiheit der normal an Luft aufbewahrten Popcornmaterialien von Radikalen.

Polymérisations à l'état vitreux*

Par A. CHAPIRO

Laboratoire de Chimie des Radiations, C.N.R.S., Bellevue (France)

Summary

Numerous vinyl monomers polymerize rapidly when irradiated at low temperature (−78 to −196°C) in vitreous mixtures with oils, polymers or certain solvents. The kinetic features of all these reactions are similar: very high conversions can be reached; polymerization rates and molecular weights

exhibit a maximum for diluted monomer solutions. The polymerization proceeds by a free radical mechanism in hydrocarbon media; it may be anionic if the solvent used is an amide or an amine, or cationic in a halogenated compound. The structure of the binary glasses was investigated and it was found that phase separation occurs at low temperature, the monomer being dispersed in little droplets embedded in the vitreous medium. The polymerization occurs in these droplets which may remain in a supercooled state, at temperatures as much as 80°C

* Conférence prononcée à Lausanne le 15 février 1967, devant la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.

below the normal melting point of the monomer. When the mixtures are irradiated at temperatures below the glass transition point of the monomer, a polymerization is observed which may still proceed very rapidly. This reaction occurs at a temperature very close to the transition point in a highly viscous medium in which chain termination is strongly reduced.

Depuis une dizaine d'années de nombreuses études ont montré que la plupart des monomères, que l'on sait polymériser en phase liquide, à l'aide d'agents d'amorçage radicalaires ou de catalyseurs ioniques, se polymérisent également à l'état cristallisé dans des conditions particulières. La réaction peut avoir lieu «spontanément» au moment de la fusion (cas de l'acétaldéhyde) ou de la sublimation (trioxane), mais elle se produit souvent en absence de tout changement de phase et à des températures parfois très éloignées du point de fusion du monomère. L'un des problèmes qui se posent pour l'expérimentateur est de créer dans le solide les centres actifs nécessaires à l'amorçage. Ce problème a été parfois résolu en incorporant dans le cristal un catalyseur par cristallisation du mélange monomère + catalyseur ou encore en laissant diffuser dans le monomère déjà cristallisé un catalyseur gazeux (BF_3). Mais les études les plus nombreuses ont porté sur l'amorçage radiochimique de la réaction. Cette méthode consiste à soumettre le monomère cristallisé à des radiations ionisantes (rayons X ou gamma, électrons accélérés) et conduit directement à la création de centres actifs (ions ou radicaux libres) distribués de manière homogène dans toute la masse solide. Les polymérisations que l'on observe ainsi sont parfois très rapides et certaines de ces réactions ont déjà conduit à des réalisations industrielles à l'échelle de l'atelier pilote. Une revue d'ensemble a récemment été consacrée à ces réactions¹.

Quelques monomères usuels tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le chlorure de vinyle ne se polymérisent pas à l'état cristallisé. Or ces monomères se polymérisent rapidement lorsqu'ils sont irradiés à l'état vitreux. D'autres monomères se polymérisent beaucoup plus rapidement à l'état vitreux qu'à l'état cristallisé. C'est cet aspect des polymérisations à l'état solide que je voudrais développer dans ce qui suit en me référant principalement aux résultats obtenus dans notre laboratoire.

I. Obtention des milieux vitreux

La plupart des monomères dont il sera question ici cristallisent facilement au refroidissement et ne peuvent généralement pas être obtenus sous forme de verre par les techniques usuelles. Quelques expériences ont cependant été décrites avec l'acétate de vinyle qui forme un verre lorsqu'il est refroidi très rapidement². Les auteurs

ont trouvé que la polymérisation radiochimique est beaucoup plus rapide dans la variété vitreuse que dans le monomère cristallisé.

De nombreux monomères vinyliques forment des verres à basse température lorsqu'ils sont mélangés avec certaines huiles. Des expériences ont été effectuées avec les monomères suivants : méthacrylate de méthyle^{3, 4, 5}, méthacrylate de lauryle⁶, acrylate de méthyle⁴, acétate de vinyle⁴, chlorure de vinyle⁷, isobutylène⁷, styrène^{4, 7}, et acrylonitrile⁷. Ces composés étaient irradiés à -78° ou à -196° avec des rayons gamma alors qu'ils se trouvaient sous forme de solutions solides dans différentes huiles de paraffine ou dans un mélange de diadipates d'isodécyle isomères. Quelques expériences ont été effectuées avec des mélanges de deux composés cristallisables qui forment un verre dans un intervalle de compositions limité : acrylonitrile + diméthylformamide et acrylonitrile + triéthylamine⁸. Enfin on a examiné des verres obtenus en refroidissant à basse températures un polymère «plastifié» par un monomère vinylique. L'irradiation de tels verres conduit au greffage du monomère sur le polymère^{7, 9, 10}.

II. Caractères cinétiques des polymérisations en milieu vitreux

1. Courbes de conversion

Dans la plupart des systèmes examinés, la vitesse de conversion est constante jusqu'à des conversions élevées. Les figures 1 et 2 représentent quelques résultats

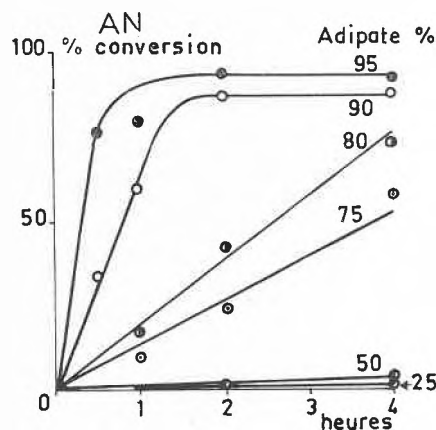


Figure 1. Courbes de conversion de l'acrylonitrile irradié à -78° en mélange avec des diadipates d'isodécyle (intensité des rayons gamma : 106 rads/s.)

³ Y. AMAGI et A. CHAPIRO, *J. Chim. Physique* 59 (1962) 537.

⁴ A. CHAPIRO et M. PERTESSIS, *J. Chim. Physique* 61 (1964) 991.

⁵ A. CHAPIRO et S. NAKASHIO, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 1031.

⁶ A. CHAPIRO et L. PEREC, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 842.

⁷ A. CHAPIRO et D. ROUSSEL, *J. Polymer Sci.* (1967) sous presse ; D. ROUSSEL, Thèse, Paris 1965, *J. Chim. Physique* (à paraître).

⁸ A. CHAPIRO et L. PEREC, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 285, et expériences non publiées.

⁹ A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *C. R. Acad. Sci.* 262 (1966) 1132.

¹⁰ A. CHAPIRO et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Symposium International de Chimie Macromoléculaire, Tokyo-Kyoto, Septembre-Octobre 1967*, preprint No 5-2-05.

¹ A. CHAPIRO, Polymérisations en phase solide amorcées par les radiations, dans *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* 10^e série, Masson & Cie, Paris 1966.

² I. M. BARKALOV, V. I. GOLDANSKII, N. S. ENIKOLOPYAN, S. F. TEREKHOVA et G. M. TROFIMOVA, *J. Polymer. Sci. C-4* (1964) 909.

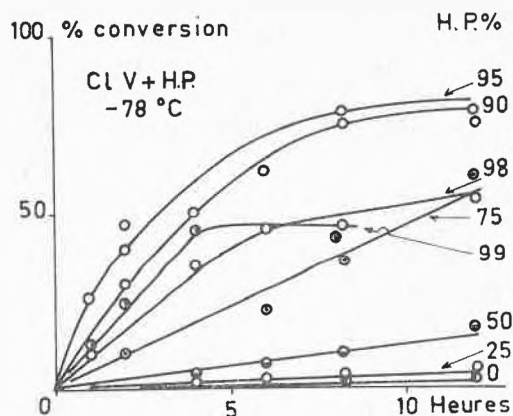


Figure 2. Courbes de conversion du chlorure de vinyle irradié à -78° en mélange avec l'huile de paraffine (intensité des rayons gamma : 15,5 rads/s.)

obtenus respectivement avec l'acrylonitrile et le chlorure de vinyle. On voit que la vitesse croît régulièrement avec l'addition d'huile au monomère et des conversions voisines de 100% sont atteintes pour les solutions diluées en monomère.

2. Influence de la concentration du monomère

Les figures 3 à 6 représentent l'influence de la concentration sur les vitesses de polymérisation observées respectivement avec le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle et le styrène dans des huiles et avec le méthacrylate de méthyle dans le polystyrène. Toutes ces courbes ont une forme analogue. La vitesse de polymérisation est négligeable pour le monomère pur. Elle croît progressivement avec l'addition de la substance « vitrifiante » (huile ou polymère), puis on observe dans tous les cas un maximum pour des solutions diluées. On peut remarquer que le méthacrylate de méthyle se polymérise plus rapidement dans l'huile de paraffine que dans le diadipate d'isodécyle (Fig. 3) tandis qu'avec le chlorure de vinyle on observe une relation inverse (Fig. 4). La vitesse de la réaction n'est donc pas déterminée par des facteurs tels que la viscosité ou la rigidité du composé ajouté.

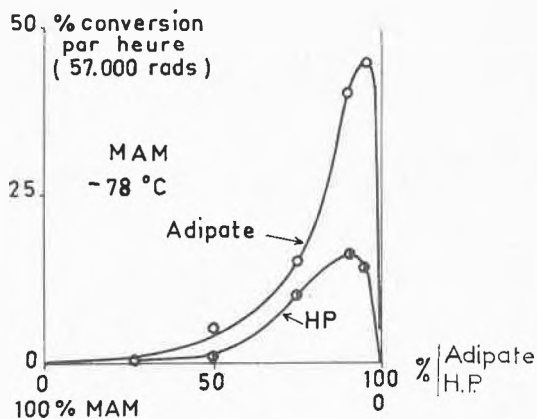


Figure 3. Variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle en fonction de sa concentration dans des mélanges solides avec l'huile de paraffine (H.P.) et le diadipate d'isodécyle à -78°

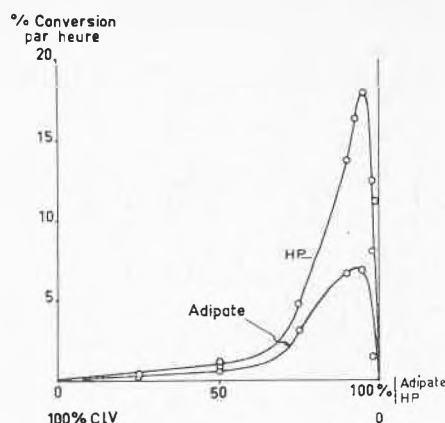


Figure 4. Variation de la vitesse de polymérisation du chlorure de vinyle en fonction de sa concentration dans des mélanges solides avec l'huile de paraffine (H.P.) et le diadipate d'isodécyle à -78°

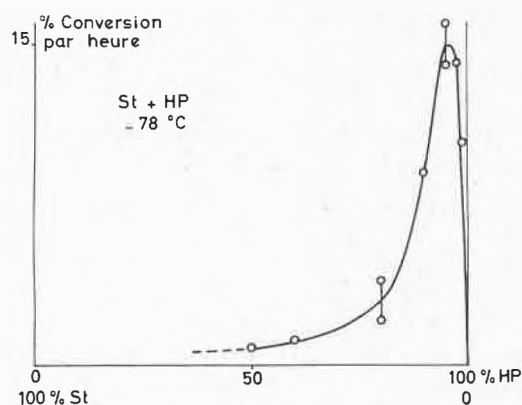


Figure 5. Variation de la vitesse de polymérisation du styrène en fonction de sa concentration dans l'huile de paraffine à -78°

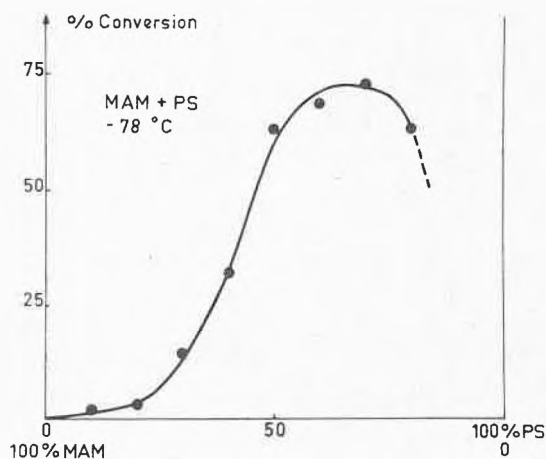


Figure 6. Variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle en fonction de sa concentration dans le polystyrène à -78°

3. Masses moléculaires des polymères formés

La variation des masses moléculaires avec la concentration suit une loi semblable à celle des vitesses, on obtient des courbes présentant un maximum dans les solutions diluées^{4,7}. Les rendements radiochimiques de

l'amorçage G (centres actifs), calculés en divisant la quantité de polymère formée pour une dose déterminée par la masse moléculaire, ont des valeurs comprises entre 1 et 2 pour les différents systèmes examinés. Ces valeurs sont voisines des rendements en radicaux libres piégés déduits des mesures de résonance paramagnétique électronique⁴.

III. Mécanisme de la polymérisation

Etant donné que l'irradiation d'une substance quelconque produit à la fois des ions et des radicaux libres, on peut s'attendre en principe à observer des polymérisations radicalaires ou ioniques.

Des études de copolymérisations ont été effectuées dans l'huile de paraffine et le diadipate d'isodécyle à -78° avec les couples de monomères suivants : styrène-acrylonitrile, méthacrylate de méthyle-styrène, méthacrylate de méthyle-acrylonitrile. Dans tous les cas les résultats obtenus correspondaient à des réactions radicalaires¹¹. Des polymérisations anioniques ont été observées dans les mélanges vitreux d'acrylonitrile avec le diméthylformamide ou la triéthylamine⁸. Enfin le greffage du styrène et de l'isobutylène sur le poly(chlorure de vinyle) procède par un mécanisme cationique à -78° ou à -196° ¹⁰.

IV. Structure des verres

Le fait que des polymérisations rapides se produisent dans des solutions solides très diluées nous avait fait soupçonner que le monomère n'était pas dissout de manière homogène dans le verre mais qu'il devait être concentré dans de petits éléments de volume. Aussi avons nous essayé de déterminer la structure exacte de ces verres.

Un examen des mélanges méthacrylate de méthyle-huile de paraffine au microscope polarisant a permis de mettre en évidence un phénomène intéressant¹². Lorsqu'on observe ces mélanges entre polariseurs croisés, au cours de leur refroidissement, on constate qu'il se produit une cristallisation à des températures parfois très basses et d'autant plus basses que le mélange est plus dilué en monomère (courbe inférieure de la figure 9). Si on réchauffe ces mélanges, ils restent cristallisés jusqu'à une température constante pour tous les mélanges et égale au point de fusion du méthacrylate de méthyle (-50°). Ce résultat peut être interprété en admettant que le monomère est dispersé sous forme de petites gouttelettes dans le verre formé par l'huile et que les gouttelettes sont d'autant plus petites que la solution est plus diluée en monomère. En effet, étant donné que la fusion des cristaux se produit toujours à -50° , il est clair que ce qui a cristallisé est le monomère pur. Le retard

à la cristallisation peut alors s'expliquer par la petitesse des gouttes. On sait en effet (voir par exemple la réf. 13) que lorsqu'un liquide est dispersé en gouttelettes très fines il ne cristallise que partiellement à sa température de cristallisation normale en raison de la lenteur de la formation de germes cristallins. Ce phénomène, qui se produit en particulier dans les gouttelettes d'eau des nuages, a été étudié plus systématiquement avec du mercure. Il a été montré que des gouttelettes peuvent rester en surfusion à des températures très basses, parfois à plus de 50° en dessous de leur point de cristallisation normal. De plus, la cristallisation des gouttelettes se produit à des températures d'autant plus basses que les gouttelettes sont plus petites.

L'existence de ces gouttelettes dans notre système a pu être démontrée directement par un examen des mélanges refroidis à -196° au microscope électronique¹⁴. Les figures 7 et 8 montrent deux clichés ainsi

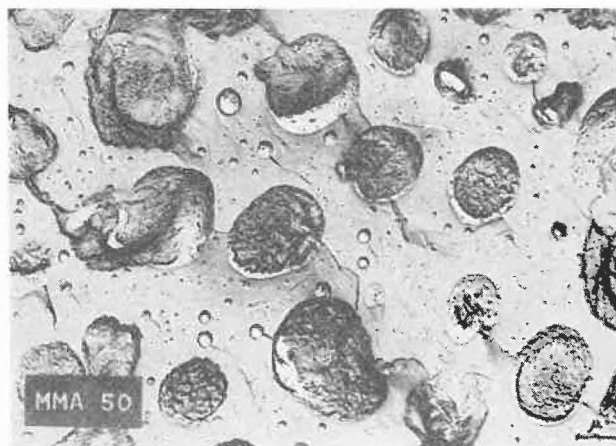


Figure 7. Micrographie électronique d'un mélange méthacrylate de méthyle (50%), huile de paraffine (50%)

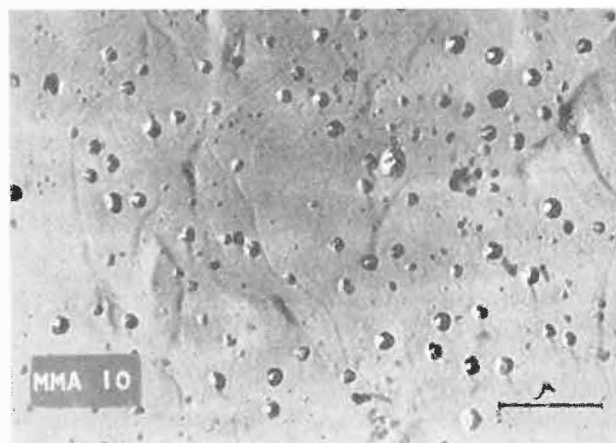


Figure 8. Micrographie électronique d'un mélange méthacrylate de méthyle (10%), huile de paraffine (90%)

¹¹ A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *C. R. Acad. Sci.* 258 (1964) 914.

¹² C. SPRITZER, C. SELLA et A. CHAPIRO, *C. R. Acad. Sci.* 260 (1965) 2789.

¹³ D. TURNBULL, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 411.

¹⁴ C. SPRITZER, C. SELLA et A. CHAPIRO, *C. R. Acad. Sci.* 261 (1965) 1275.

obtenus avec des mélanges contenant respectivement 50 et 10% de monomère.

V. Interprétation des polymérisations observées dans les milieux vitreux

A l'aide des données sur la structure des verres décrites ci-dessus il est possible de mieux comprendre les polymérisations dans ces milieux. Nous avons groupé sur la figure 9 la variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -78° en fonction de la concentration du mélange (courbe supérieure) et la variation des températures de cristallisation des gouttelettes de monomère (courbe inférieure). La droite horizontale tracée à -78° sur la figure inférieure coupe la courbe en un point correspondant à une teneur en monomère de 50% environ. Cela signifie que dans tous les mélanges plus riches en monomères ce dernier est cristallisé à -78° et la figure supérieure montre que la vitesse de polymérisation est très petite dans ce domaine. Dans les mélanges plus dilués, le monomère se trouve dispersé à l'état de gouttelettes liquides surfondues et la polymérisation se déroule donc dans un milieu liquide homogène. Cependant, si l'on compare la vitesse observée au voisinage du maximum de la courbe (mélanges renfermant 10 à 20% de monomère) avec la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle liquide, calculée pour -78° à partir des données obtenues aux températures plus élevées, on trouve que la polymérisation dans les gouttelettes est environ 1000 fois plus rapide qu'elle ne devrait l'être⁷. Ce résultat est à attribuer à la lenteur de la réaction de terminaison dans notre système. En effet, dans ces mélanges dilués, la plupart des radicaux primaires sont formés dans la phase huile de paraffine (qui représente 80 à 90% du mélange), et ces radicaux doivent diffuser dans le verre pour terminer les chaînes croissantes dans les gouttelettes.

Il résulte de tout ce qui précède qu'à -78° la polymérisation a en fait lieu en milieu liquide et non dans un verre (sauf peut-être pour les solutions renfermant moins de 10% de monomères pour lesquelles les micrographies électroniques ne révèlent plus aucune séparation de phase).

On peut cependant réaliser la réaction dans un milieu vitreux en irradiant les mélanges en dessous de -130° , température de vitrification du méthacrylate de méthyle⁵. Les gouttelettes de monomère sont alors soit cristallisées, soit vitrifiées. La figure 10 représente les résultats obtenus à -196° . Nous avons reporté sur la partie inférieure de la figure la courbe des températures de cristallisation des gouttelettes. On voit qu'ici la vitesse de polymérisation est négligeable dans tout l'intervalle de concentrations où les gouttelettes sont cristallisées, mais qu'une polymérisation rapide a lieu dans les gouttelettes vitrifiées. Des mesures calorimétriques ont montré que la polymérisation ne se déroulait pas

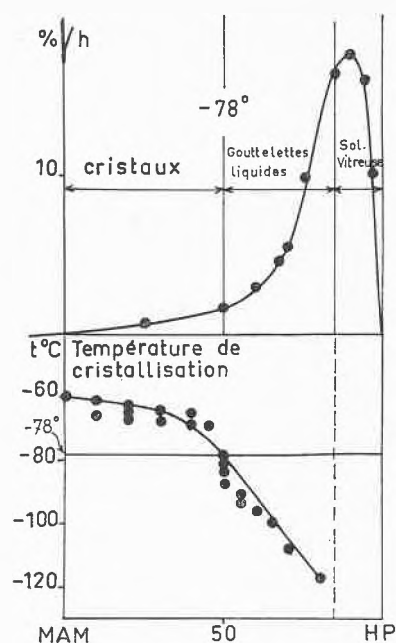


Figure 9. Variation en fonction de la teneur en huile de paraffine dans le mélange :

- a) de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -78° (courbe supérieure)
- b) des températures de cristallisation des mélanges (courbe inférieure).

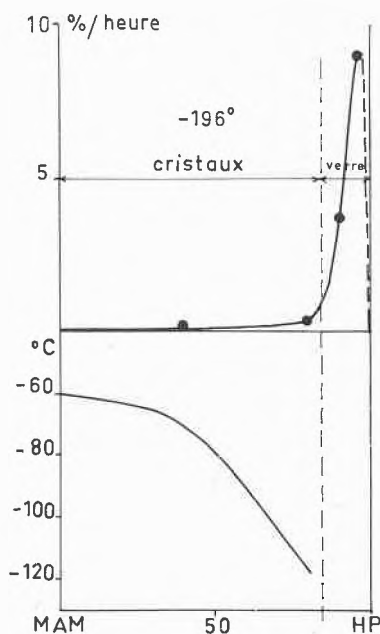


Figure 10. Variation en fonction de la teneur en huile de paraffine dans le mélange :

- a) de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -196° (courbe supérieure).
- b) des températures de cristallisation des mélanges (courbe inférieure).

pendant l'irradiation mais après celle-ci, pendant le réchauffement du mélange^{5,7}. Il semble donc que la propagation d'une chaîne radicalaire soit impossible dans

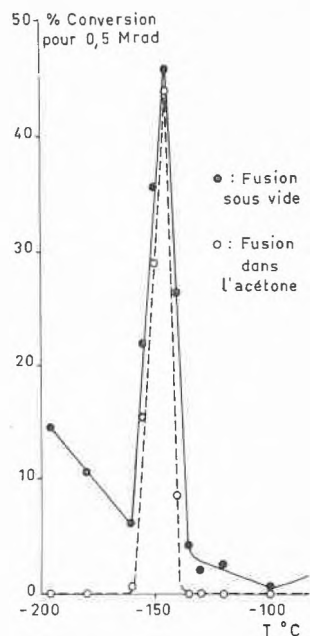


Figure 11. Influence de la température d'irradiation sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile dans un mélange renfermant 70% de diméthylformamide. La courbe en trait plein a été obtenue en fondant le mélange irradié sous vide, la courbe en tirets en effectuant la fusion en présence d'acétone

un milieu vitreux et qu'elle ne se produit qu'au voisinage de la température de transition vitreuse.

Des expériences plus récentes⁶ ont montré qu'il en était de même pour la polymérisation anionique de l'acrylonitrile dans le diméthylformamide et la triéthylamine. La figure 11 représente la variation de la vitesse de polymérisation d'une solution renfermant 30% de monomère en fonction de la température. La courbe en trait plein a été obtenue en fondant le mélange irradié sous vide, la courbe en tirets en fondant le monomère dans l'acétone, puissant inhibiteur des polymérisations anioniques. Les deux courbes présentent un maximum très aigu à -145° . Une transition vitreuse a été décelée dans le même mélange à -152° . Aux températures plus basses il n'y a pas de polymérisation pendant l'irradiation (courbe en tirets), mais une post-polymérisation se produit au moment du réchauffement sous vide (courbe en trait plein), probablement lorsque le système atteint la température de la transition vitreuse.

Aux températures supérieures à -140° il n'y a pratiquement plus aucune polymérisation, ce qui signifie qu'au dessus de cette température les centres actifs ioniques sont neutralisés avant d'avoir pu amorcer une chaîne. On constate effectivement que les mélanges irradiés en dessous de -150° sont transparents et colorés en vert, tandis que les mélanges irradiés au dessus de -140° sont incolores et partiellement cristallisés.

Conclusion

Les résultats décrits ci-dessus permettent de tirer quelques conclusions générales sur la structure des mélanges

binaires vitreux et sur les réactions chimiques qui peuvent se produire dans de tels milieux. On peut en effet penser que pour tous les mélanges binaires il doit exister une température critique au-dessous de laquelle les deux composants ne sont plus compatibles. Au cours du refroidissement il se produit donc une séparation de phases qui peut soit donner naissance à deux phases macroscopiques superposées, soit à une dispersion, sous forme de microgouttes, de l'un des composants dans l'autre. Cette dernière situation semble se présenter si au moins l'un des composants est très visqueux à la température où se produit la séparation de phases. Les microgouttes ainsi formées restent en surfusion à des températures parfois très basses et c'est ainsi que l'on peut observer des réactions chimiques accélérées dans des milieux en apparence homogènes et vitreux.

Quant aux réactions chimiques dans les milieux vitreux proprement dits, elles sont fortement gênées par la faible mobilité des réactifs. Des diffusions ont pu être mises en évidence dans des verres aux très basses températures mais elles sont extrêmement lentes. Dans le cas plus particulier des polymérisations, il apparaît que la propagation des chaînes est négligeable dans les milieux vitreux, mais une polymérisation très rapide peut avoir lieu au voisinage du point de transition vitreuse où la réaction de terminaison peut être fortement réduite en raison de la viscosité élevée du milieu réactionnel. Ce phénomène, qui semble être général pour de nombreux monomères, serait donc une manifestation particulière de l'«effet de gel» bien connu des polymérisateurs.

Les recherches décrites ci-dessus ont bénéficié d'une convention de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique dans le cadre des Actions Concertées en Chimie Macromoléculaire.

Résumé

De nombreux monomères vinyliques se polymérisent rapidement lorsqu'ils sont irradiés à basse température (-78 à -196°) en mélange avec des huiles, des polymères ou certains solvants, avec lesquels ils forment des verres. Les caractères cinétiques de ces réactions sont semblables : les conversions peuvent atteindre des valeurs élevées ; les vitesses de réaction et les masses moléculaires des polymères formés présentent un maximum pour des solutions diluées en monomère. La polymérisation procède par un mécanisme radicalaire dans les milieux hydrocarbonés ; elle peut s'effectuer par voie anionique lorsque le solvant est un amide ou une amine, par voie cationique dans un composé halogéné. L'étude de la structure des verres binaires a mis en évidence une séparation de phases à basse température, le monomère étant dispersé en fines gouttelettes dans le milieu vitreux. La polymérisation s'effectue dans ces gouttelettes qui peuvent rester en surfusion à des températures parfois inférieures de 80° au point de fusion du monomère. Si les mélanges sont irradiés au-dessous de la température de transition vitreuse du monomère, on observe également une polymérisation qui peut être très rapide. Cette réaction se produit au voisinage immédiat du point de transition, dans un milieu très visqueux, qui gêne la réaction de terminaison des chaînes.

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 Ausland angenommen

Polymerization-Depolymerization of Tobacco Mosaic Virus Protein: Refinement of a Model*

Summary

Detailed analysis of the difference between "low temperature," pH insensitive, and "high temperature," pH sensitive polymerization of TMV A protein has led to a revision of the model originally proposed by LAUFFER. All of the basic postulates are retained, but the positions of the various types of water-interacting center on the surface of the monomeric unit have been changed. In the new model, lateral polymerization will take place at "low temperatures" and will lead to the formation of double discs. At "high temperatures," diagonal polymerization will take place leading to open helices, possibly like those shown by the PM 2 strain. At still higher temperatures, the open helices polymerize side by side to form closed cylindrical helices similar to TMV. A consequence of this theory is that polymerization at pH 7.5 should result primarily in the formation of double discs and polymerization at pH values below 6.5 should form open helices and complete helical cylinders. Preliminary optical rotatory dispersion measurements and electron microscope results are consistent with this prediction.

Two models have been proposed to explain the endothermic polymerization of TMV A protein. The earlier identifies the positive enthalpies in excess of 100,000 cal/mole of "bond" and the correspondingly high positive entropies for polymerization with the stacking of double discs or the end-to-end joining of helical cylinders.¹ A more recent model associates these enthalpies and entropies with the formation of double discs.² Several recent developments demonstrate that neither identification is correct.

It is now clear⁵ that low temperature polymerization in 0.1 ionic strength phosphate buffer, pH 6.5, exemplified by the osmotic pressure results at temperatures below 14°,³ is a radically different process from high temperature polymerization in the same buffer, as exemplified by the results obtained at temperatures above 14°C.⁴ Not only does the low temperature polymerization have a ΔH^0 of +30,000 cal/mole and a ΔS^0 of +126 e.u. as contrasted with values of +206,000 cal and 739 e.u. for high temperature polymerization, but also low temperature polymerization is accompanied

by small volume changes⁵ and no change in charge⁶ in contrast with large volume changes⁵ and a charge change of about 1 ion per chemical subunit⁶ for the high temperature process. By comparing results obtained at concentrations of about 1 mg/ml^{4, 7, 8} with results obtained at higher concentrations,³ it is clear that the high temperature process covers the weight average molecular weight range from ca 100,000 or less to ca 5,000,000 or more. We have repeated such experiments over a wider range of concentrations on a single sample of TMV A protein with similar results. Since double discs have a molecular weight of ca 560,000, one should expect different values of ΔH^0 and ΔS^0 for data obtained at molecular weights below and above 560,000, if the actual process involves formation of double discs followed by stacking. No such result is observed. Finally, SIEGEL *et al.*⁹ have shown that the protein from the PM 2 strain of TMV polymerizes in several forms, the simplest of which is an open "single" helix with a pitch of 280 to 290 Å and a diameter of 120 Å. We have found in a preliminary experiment that the high temperature polymerization of this protein has positive ΔH^0 and ΔS^0 values comparable to those for the high temperature polymerization of the protein of the common strain of TMV.

It is proposed, therefore, that high temperature polymerization of normal strains of TMV A protein follows approximately the pattern illustrated in Figure 1, which

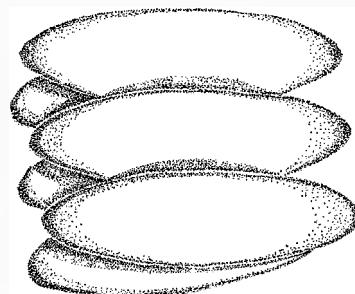


Figure 1. Diagonal polymerization. All ellipsoids point toward a common vertical axis on the right

* Received July 6, 1967.

¹ D. L. D. CASPAR, *Advances Protein Chem.* 18 (1963) 37.

² M. A. LAUFFER, *Chimia* 20 (1966) 89.

³ K. BANERJEE and M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 5 (1966) 1957.

⁴ C. E. SMITH and M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 6 (1967) in press.

⁵ M. A. LAUFFER and C. L. STEVENS, *Advances in Virus Res.* 13 (1967) in press.

⁶ R. B. SCHEELE and M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 6 (1967) in press.

⁷ R. A. SHALABY and M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 6 (1967) in press.

⁸ M. T. M. KHALIL and M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 6 (1967) in press.

we will call "diagonal polymerization," forming open helices like the "single" helices of SIEGEL *et al.*,⁹ while low temperature polymerization follows a pattern which leads to double discs and which we will call "lateral polymerization," as illustrated in Figure 2. The pitch and outside diameter in solution of the open helices might be 375 Å and 190 Å, respectively, instead of the somewhat lower values observed for dried preparations.⁹ Diagonal polymerization could proceed from very low to very high molecular weights without change in ΔH^0 and ΔS^0 , consistent with observations. Furthermore, such open helices of normal TMV protein could later polymerize side by side to form the closed cylindrical helices normally found as the end product of extensive polymerization. Protein from the PM2 strain seems to be unable to participate readily in this final step.

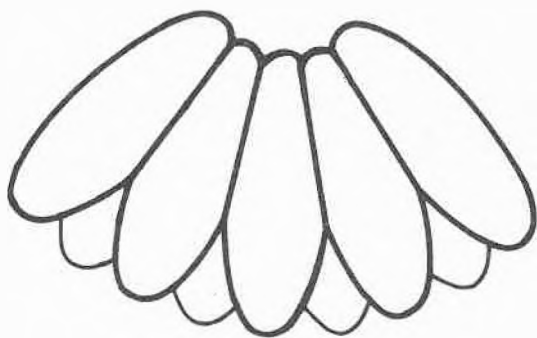


Figure 2. Lateral polymerization

To accommodate this changed point of view, LAUFFER'S model must be revised slightly, even though the principles originally set forth^{2,10} can be preserved. The idea that there are four types of water interacting center with "melting temperatures" ranging from lowest Type I to highest Type IV is retained. However, the locations of these centers must be changed. (The reader should consult reference² for a detailed description of the model, omitted here for the sake of brevity; only changes are here described.)

Figure 3A illustrates a possible arrangement. It is now assumed that when the temperature is above the melting temperature of Type II but below the melting temperature of Types III and IV centers, polymerization proceeds as in Figure 2 and in Figure 3B to the formation of double discs. It is also assumed that Type II centers can be isolated from water without change in hydrogen ion dissociation. In the double disc at the temperature under consideration, all hydrophobic centers will be out of contact with water and all hydrophilic centers will be in contact with water. Double discs can stack only when the temperature is high enough to make both Type III and Type IV centers hydrophobic.

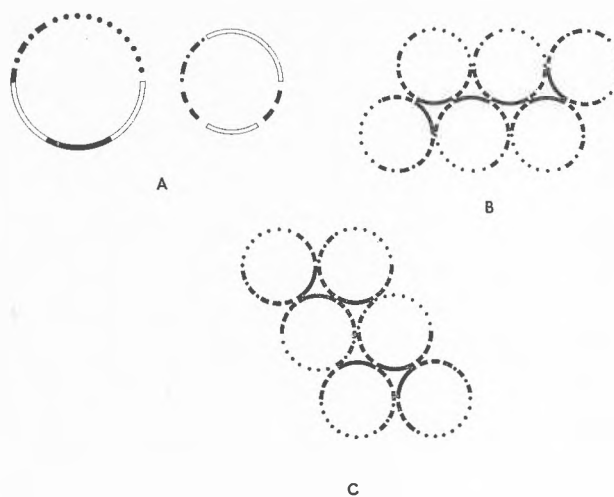


Figure 3. Diagram showing positions of water-interacting centers on ellipsoid of revolution. Type I —; Type II — —; Type III - · - ·; Type IV · · ·

- A Large circle represents a band near the center or maximum diameter of ellipsoid of revolution. Smaller circle represents a band near the inner end of ellipsoid.
- B represents lateral polymerization.
- C represents diagonal polymerization.

In both B and C, centers shown on the large and on the small circles in A are shown on a single circle. In all cases, the long axis of the ellipsoid of revolution is approximately perpendicular to the plane of the diagram

Type III centers are located in the positions illustrated in Figure 3. When the temperature is raised above the melting temperature of Type III centers but still below that of Type IV centers, existing polymers will rearrange by simple rotation of a few ellipsoids into the form illustrated by Figure 3C, and subsequent polymerization will be diagonal. It is observed that in this arrangement some Type II centers must be exposed to water. However, what determines whether or not a side of an ellipsoid can be exposed to water in our hypothesis is the net free energy of interaction with water. As long as Type IV centers are sufficiently hydrophilic to overcome the hydrophobic tendency of Type II centers, the arrangement shown in Figure 3C will be thermodynamically stable. An interesting feature of both the lateral and the diagonal modes of polymerization is that individual ellipsoids, except at open ends, are all oriented either bottom-side down or bottom-side up. Type III centers are assumed to contain groups which must bind H^+ ions before they can be isolated from water.

According to our present view, the formation of the ultimate helical cylinders (with pitch ca 23 Å) comes about by the lateral polymerization of the open helices. This should happen when the temperature exceeds the melting temperature of Type IV centers. It is necessary to assume that half of the ellipsoids will rotate about their long axes so that all are oriented bottom-side down in the final cylindrical helix. Since the protein of the PM2 strain does not form the cylindrical helix, it is assumed that the known chemical differences between

⁹ A. SIEGEL, G. J. HILLS and R. MARKHAM, *J. Molec. Biol.* 19 (1966) 140.

¹⁰ M. A. LAUFFER, *Biochemistry* 5 (1966) 2440.

the PM2 and common strain proteins occur at Type IV centers.

If the present model is correct, one would predict that raising the pH would suppress the formation of open helices but would not affect materially the formation of double discs. Thus, whatever polymerization takes place at high pH should be in the double disc form. Optical rotatory dispersion measurements, to be reported in detail elsewhere,¹¹ indicate that at pH values of 6 and 6.2, there is an increase in helicity correlated with polymerization as temperature is raised from 7 to 25°C. However, at pH 6.8, no remarkable change in helicity is indicated between 12 and 34°C, even though solutions were clear at 12 and turbid at temperatures above 25°C. This result is consistent with our model.

Finally, electron micrographs obtained after spraying at 20°C solutions of TMV A protein at concentrations of 6.5 and 9 mg/ml in 0.1 ionic strength phosphate-ammonium acetate buffer at pH 7.5 and staining negatively with PTA showed discs in abundance and a few stacked discs. In contrast, similar electron micrographs obtained after spraying at 20°C from solutions at a concentration

of 0.2 mg/ml in 0.1 ionic strength phosphate-ammonium acetate buffer at pH 5.25 showed fully formed TMV-like rods and also definitely thinner rods reminiscent of the open helices obtained by SIEGEL *et al.* for the PM2 protein. The original micrograph reproduced as Figure 1 in LAUFFER *et al.*¹² shows occasional thin rods, heretofore unnoticed, as well as the usual ones. These results confirm our prediction.

Acknowledgments

The authors are indebted to Dr. ALBERT SIEGEL for the samples of PM2 protein and to Mrs. ALICE P. ESTES for the preparation of electron micrographs and for drawing Figure 1.

MAX A. LAUFFER, RAGAA A. SHALABY
and M. THANAA M. KHALIL

Department of Biophysics and Microbiology*
University of Pittsburgh
Pittsburgh (Pennsylvania) 15213 (U.S.A.)

* Publication No. 132 of the Department of Biophysics and Microbiology. Work was supported by a U.S. Public Health Service Grant No. GM 10403.

¹² M. A. LAUFFER, A. T. ANSEVIN, T. E. CARTWRIGHT and C. C. BRINTON Jr., *Nature* 181 (1958) 1338.

¹¹ M. T. M. KHALIL, unpublished results.

Solubilization of a Tissue-Bound Activator of Plasminogen under Physiological Conditions*

Summary

The extraction of a tissue-bound activator of plasminogen under physiological conditions is effected by an autolytic release mechanism. Solubilization of activator is achieved by incubating pre-washed organ tissue homogenates (porcine lung or heart) for 6 h at room temperature, in phosphate-saline buffer, pH 7.3 to 7.4. The clear extracts which are devoid of cells or cell debris, exhibit plasminogen activating properties. The influence of extraction duration, pH and temperature on the yield of activator and spontaneous proteolytic activity is discussed. This procedure gives activator preparations comparable with those of previously published methods.

Organ tissue is known to contain a substance capable of activating the fibrinolytic system by converting plasminogen to plasmin.¹ The plasminogen activating properties, ascribed to the action of so-called tissue activator, were shown to reside mainly in the microsomal cell fraction.² Tissue activator is firmly bound to the particulate cell material³ and can therefore not be solubilized under physiological conditions. Extraction from tissue homogenates was brought about under relatively

harsh conditions, such as in the presence of concentrated salt (2 M KCNS)⁴ or urea⁵ or at acidic pH.⁶

We wish to report a method which permits the extraction of tissue activator at physiological pH and ionic strength, involving an autolytic release of the plasminogen activator from organ tissue homogenates.**

Experimental

1. Phosphate-saline buffer

0.01 M phosphate buffer (according to SOERENSEN), pH 7.3 to 7.4, containing 0.9% NaCl. To prevent bacterial growth, merthiolate was added to a concentration of 0.01%.

2. Plasminogen

We originally used an euglobulin preparation obtained after dialyzing human serum and acidifying to pH 5.3. The precipitate was isolated, dissolved in phosphate-saline buffer and reprecipitated at pH 7.3 by dilution with 19 parts of cold,

* Received July 7, 1967.

¹ T. ASTRUP and P. M. PERMIN, *Nature* 159 (1947) 681.

² H. J. TAGNON and L. E. PALADE, *J. Clin. Invest.* 29 (1950) 317.

³ P. M. PERMIN, *Nature* 160 (1947) 571.

** Part of the experimental work is described in detail in 7.

⁴ T. ASTRUP and A. STAGE, *Nature* 170 (1952) 929.

⁵ D. C. MCCALL and D. L. KLINE, *Thromb. Diath. Haemorrhag.* 14 (1965) 116.

⁶ F. BACHMANN, A. P. FLETCHER, N. ALKJAERSIG and S. SHERRY, *Biochemistry* 3 (1964) 1578.

⁷ I. BAUNOK, *Versuche zur Isolierung eines Gewebe-Aktivators für Plasminogen*, Dissertation, Bern 1965.

deionized water. This preparation contains considerably less inhibitory material as compared to the pH 5.3 precipitate. In order to exclude inhibitors entirely and to possess a better defined product, we later preferred to use a more extensively purified plasminogen. It was prepared from a plasminogen rich globulin fraction (supplied by the Central Laboratory of the Blood Transfusion Service of the Swiss Red Cross, Berne) as described by NITSCHMANN *et al.*⁸ After adjusting the pH to 4.0, the final solution was stored at -20°C . Immediately before use the pH was brought to 7.8 to 8.0 by adding a few crystals of solid Tris (tris [hydroxymethyl] aminomethane) and the protein content was adjusted to 0.4 mg/ml.

3. Determination of activator activity

Activator activity was assayed quantitatively by activating a fixed amount of plasminogen and the plasmin activity thus generated was determined with a fluorescence method according to LÜSCHER and KÄSER-GLANZMANN,⁹ using fibrinogen labeled with Lissamine-Rhodamine B. In order to assay separately for activator and nonspecific proteolytic activity, the original method had to be modified as follows: small round bottom centrifuge tubes were rinsed with acetone and heated to 120 to 130°C for about 30 min. Unless the vessels are not specially cleaned, the fibrin clot will not adhere properly to the glass wall. Then, 0.4 ml of fluorescence labeled fibrinogen (5 mg protein/ml) and 0.1 ml of thrombin (Hoffmann-La Roche, as an 0.1% solution in saline, containing 60 to 70 NIH units per mg protein) were pipetted into the tubes. After clot formation the tubes were stoppered and heated to 85°C for 35 min to inactivate plasminogen. The assay mixture (usually 0.1 ml of plasminogen and 0.4 ml of tissue extract) was given on top of the fibrin gel and incubated for 20 h at 37°C. The reaction was stopped in an ice-bath, undigested fibrin was broken up with a glass rod and the mixture diluted with water to 5.0 ml. Residual fibrin particles were removed by centrifugation and the fluorescence of the clear supernatant was measured in an Eppendorf fluorimeter.

The use of heated fibrin substrate permitted the separate determination of 1) total activity (A) of the tissue extract, 2) residual plasmin activity (B) of the plasminogen preparation, 3) nonspecific, spontaneous proteolytic activity (C) of the tissue extract, and 4) reagent blank (D) by choosing the proper combination of incubation mixtures. Activator activity was calculated according to:

$$\text{activator activity} = (A - B) - (C - D)$$

Activity is expressed in terms of scale units of the fluorimeter.

4. Solubilization of tissue activator

In our extraction experiments we used porcine lung and heart tissue. Fresh organ material, obtained from the slaughterhouse and collected in ice, was washed externally with water. Connective tissue, fat, large blood vessels or trachea were removed and discarded. The tissue was then cut up into small pieces. They were frozen at -5°C and ground in a pre-chilled meat grinder. 60 g of ground tissue, together with about an equal amount of dry ice was pulverized in a mixer for 2 min at full speed. After evaporation of the CO_2 the tissue residue was suspended in 300 ml of cold phosphate-saline buffer. The suspension was treated at 1 to 2°C in the mixer twice for 1 min at full speed, and was then centrifuged for 1 h at 50,000 $\times$ g in a Spinco Model L centrifuge. This procedure serves to eliminate a considerable amount of soluble, inert protein. Under these conditions, the tissue activator remains bound to the

tissue fragments and is therefore recovered quantitatively in the precipitate. The clear supernatant was discarded. The tissue sediment was suspended in a 150 ml portion of cold phosphate-saline buffer and broken up in the mixer at medium speed. After adding another 150 ml portion of phosphate-saline buffer the suspension was agitated in the mixer three times for 1 min at full speed. Homogenisation was subsequently effected in a homogenizer with a glass pestle. The tissue activator was then solubilized by incubating the homogenate during 6 h at room temperature in a stoppered flask. The mixture was kept in constant motion on a rolling machine. After extraction, the cell debris were removed by high-speed centrifugation (1 h at 50,000 $\times$ g), and the clear, reddish supernatant was recovered and assayed for activity. The solution can be kept at -20°C for two weeks without any detectable loss of activity.

We investigated the influence of increased temperature and prolonged extraction time on the yield of activator activity and on the content of spontaneous activity of the extracts. Extraction at room temperature was found to be optimal. On extending the duration of the extraction to 20 h or increasing the temperature to 37°C the yield of activator activity from porcine lung tissue remains practically constant; however, these extracts contained almost four times as much spontaneous activity as compared to the 6 h extraction at room temperature.

An investigation of the influence of pH upon the extraction clearly showed that the liberation of activator activity is optimal in the range between pH 6.9 and 8.6. At acidic pH values (pH 4.7) only trace amounts of activator activity went into solution. At alkaline pH (9.3) still considerable solubilization of the plasminogen activator occurs. The highest amounts of spontaneous activity were extracted between pH 7.5 and 8.0. Our extraction pH of 7.3 to 7.4 favors optimal yields of activator activity, yet, at this pH, the solubilization of spontaneous activity is still somewhat reduced as compared to higher pH values.

We also compared our method with those developed by BACHMANN *et al.*⁶ and by MCCALL and KLINE.⁵ For this purpose, equal amounts of the same organ (porcine heart) were extracted according to the three procedures. The extracts were dialyzed against 0.01 M Tris buffer, pH 7.4, in 0.9% NaCl solution. Activities were measured with the fluorescence method; they are expressed in terms of scale units per unit weight of fresh organ tissue. The results are given in Table 1.

Table 1

Method		Total activity	Spontaneous activity	Activator activity
BACHMANN <i>et al.</i> ⁶	I	6.9	5.0	1.9
MCCALL and KLINE ⁵	II	5.8	2.0	3.8
Our method	III	3.6	1.5	2.1

The amount of total activity extracted by methods I and II is not very different. In comparison, the activity obtained by our method (III) amounts to 52 to 62% of

⁸ H. NITSCHMANN, U. P. SCHLUNEGGER and C. H. SCHNEIDER, *Vox Sanguinis* 7 (1962) 641.

⁹ E. F. LÜSCHER and R. KÄSER-GLANZMANN, *Vox Sanguinis* 6 (1961) 116.

methods I and II. The content of spontaneous activity of the extracts varies considerably. In method I it accounts for 73% of the total activity; in method II the corresponding figure is 35% and in our method 42%. The highest yield of activator activity is obtained with method II. The figures for methods I and III are lower, namely 50 and 55%, respectively, of method II.

We have demonstrated that under physiological conditions an activator of plasminogen is solubilized from organ tissue homogenates. The liberation involves an autolytic release, most likely under the influence of enzymatic action. The activator is obtained in yields comparable to those of previously published methods, and the content of spontaneous activity is relatively low. Work presently in progress has indicated that activator

solubilized by the three methods is probably identical. Details of this investigation will be published later.

We gratefully acknowledge the financial support of the Swiss National Science Foundation (grant No. 3704), of the «Kommission zur Förderung der Eiweißforschung an der Universität Bern» and of the Central Laboratory of the Blood Transfusion Service of the Swiss Red Cross, Berne.

E. E. RICKLI*, I. BAUNOK, H. ZAUGG
and HS. NITSCHMANN

Theodor Kocher Institute and Institute of Organic Chemistry,
University of Berne, Berne (Switzerland)

* Author's address: Dr. EGON E. RICKLI, Theodor-Kocher-Institut,
Freiestrasse 1, 3000 Bern (Switzerland).

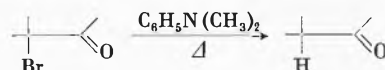
Reductive Debromination of α -Bromo- and α,α -Dibromoketones with N,N-dimethylaniline*

Common means for the replacement of an α -halogen of a ketone with hydrogen are catalytic hydrogenation and reactions with electropositive metals like zinc and sodium amalgam in a suitable protic solvent. We wish to report now an alternative method for the reductive debromination of ketones making use of N,N-dimethylaniline.

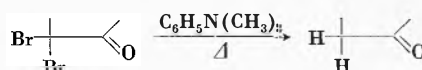
In a typical experiment α -bromo-*d*-camphor (7.5 g) was refluxed with 60 cm³ of N,N-dimethylaniline (free from monomethylaniline) during 24 hours in an oil bath kept at 220°C. The solution turned subsequently yellow, blue, violet and finally red-brown, while a small amount of sublimate appeared at the bottom of the condenser. After cooling to room temperature, the solution was diluted with 100 cm³ of diethyl ether. The ether solution was chilled to about 0°C, extracted with 80 cm³ of chilled concentrated hydrochloric acid, washed with water and dried with anhydrous sodium sulfate. Evaporation of the solvent afforded 3.63 g of a white crystalline solid melting at 169–173°C. A thin layer chromatogram revealed the presence of only one major component with the R_f value of *d*-camphor. Recrystallization from cyclohexane raised the m.p. to 178°C¹. A mixed m.p. with authentic *d*-camphor did not depress. The spectral characteristics of the product matched those of *d*-camphor, thus confirming the attribution. Yield: 75%. The aqueous acidic solution from the extraction of the reaction mixture, showed the qualitative colour changes with pH associated with the presence of a species of the crystal violet type. The material sublimed in the condenser was washed with boiling ether. The colourless solid² thus obtained was dissolved in water, the aqueous solution was made strongly alkaline with potassium hydroxide and extracted with ether. This ether extract, washed with water and dried over sodium sulfate,

upon evaporation of the solvent, yielded a liquid containing N-methylaniline and N,N-dimethylaniline according to the spectral (i.r. and p.m.r.) evidences.

The reductive debromination of a ketone according to the schema



has been found to be a rather general reaction. α,α -Dibromoketones, in fact, are also reduced to the parent ketones by the action of hot N,N-dimethylaniline. The experiments made on a number of compounds are reported in Table 1.



In most of the cases the isolation of the pure debrominated ketone from the reaction mixture was straightforward. In table 1 are also reported the two sole precedents recorded in the literature.^{3,4}

Tests with other amines, namely triethylamine, N-methylaniline and N,N-diethylaniline on α -bromo-*d*-camphor failed to give appreciable amounts of dehalogenated products. These results point to a high steric and electronic selectivity favouring N,N-dimethylaniline. On this basis it is attractive to picture the reductive debromination of ketones as going through the following sequence:

* Received July 10, 1967.

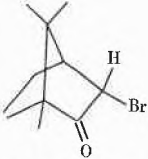
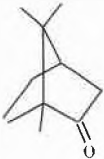
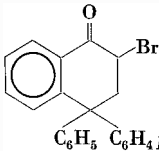
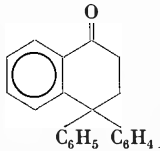
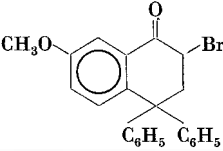
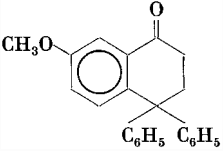
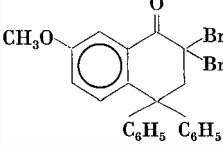
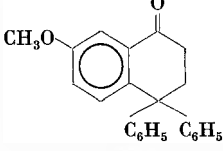
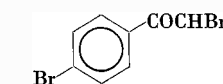
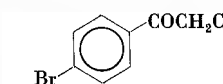
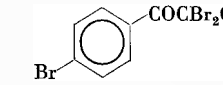
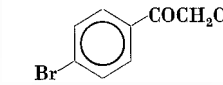
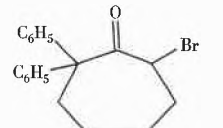
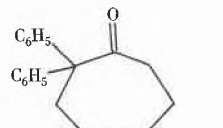
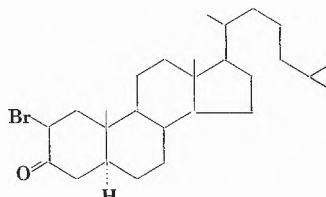
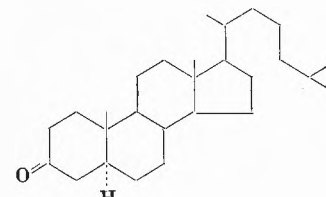
¹ Lit.: 178°C.

² The ether washed solid did not exhibit any carbonyl absorption in the infrared (KBr).

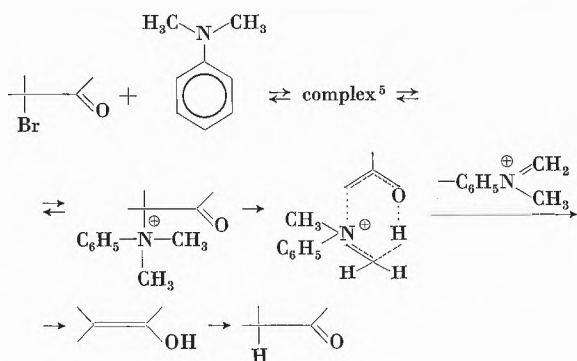
³ E. SCHWENK and B. WHITMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 949.

⁴ R. E. LYLE and R. A. COVEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4973.

Table 1. Reaction of α -Bromo and α,α -Dibromoketones with N,N-dimethylaniline. Yields of Parent Ketones

Bromoketone	Reaction Time (h)	Parent Ketone	Yield (%) ^a
 α -Bromo- <i>d</i> -camphor	24	 <i>d</i> -Camphor	76 ^b
 $(\pm, \pm)$ 2-Bromo-4-(<i>p</i> -anisyl)-4-phenyl- α -tetralone	8	 $(\pm)$ 4-(<i>p</i> -Anisyl)-4-phenyl- α -tetralone	79
 $(\pm)$ 2-Bromo-4,4-diphenyl-7-methoxy- α -tetralone	2	 4,4-Diphenyl-7-methoxy- α -tetralone	93
 2,2-Dibromo-4,4-diphenyl-7-methoxy- α -tetralone	12 ^c	 4,4-Diphenyl-7-methoxy- α -tetralone	36
 α,p -Dibromopropiophenone	2	 <i>p</i>-Bromopropiophenone	56
 α,α,p -Tribromopropiophenone	14	 <i>p</i>-Bromopropiophenone	16 ^d
 $(\pm)$ 7-Bromo-2,2-diphenylcycloheptanone	10	 2,2-Diphenylcycloheptanone	87 ^e
 α -Bromocholestanone	8	 Cholestanone	^f

^a In separated purified product. – ^b Average of two experiments. – ^c Reaction temperature: 120°C, then 1 hour reflux. – ^d The product was identified by proton magnetic resonance and its yield was determined standardizing the reaction mixture with acetone. – ^e From reference ⁴. – ^f From reference ³; the yields were not specified.



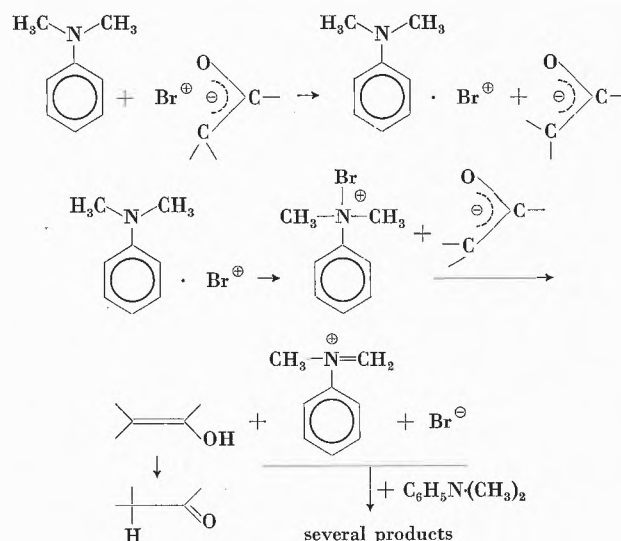
The qualitative and quantitative analysis of the nitrogen containing products has not yet been completed and it is difficult to evaluate the merits of the hypothetical mechanism here advanced. The presence of the crystal violet type product can be rationalized in terms of successive condensations and rearrangements of the iminium salt initially produced in the above scheme. N-methylaniline is usually found when N,N-dimethylaniline hydrobromide is heated at high temperature.⁶ An alternative mechanism invokes a reaction of the «positive»⁷ bromine atom with N,N-dimethylaniline

⁵ A yellow colour often appears as soon as the bromoketone and the amine are mixed at room temperature.

⁶ W. STAEDL, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 1947. E.W. WARNHOFF and P. NÄNGBAL, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1186.

⁷ H.H. JAFFÉ and M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley & Son, London 1962, p. 181.

and successive transfer of a proton from the N-bromoammonium cation to the anion according to the scheme:⁸



ANGELO G. GIUMANINI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Facoltà di Scienze dell'Università di Milano, Italy and Department of Chemistry, University of Wisconsin** Madison (Wisconsin, USA).

** Present address of the author.

⁸ A similar mechanism was suggested by G. STORK for explaining the reductive deiodination of α -iodoketone with collidine; see: G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, J. GATICA and C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4077, note 5. The author is indebted to a referee for pointing out this reference to him.

Beitrag zur Charakterisierung der Chlorophyllase*

Summary

The chlorophyllase discovered first by WILLSTÄTTER and STOLL hydrolyses the phytylesterbond in chlorophylls. The enzyme was solubilized by homogenisation of *Chlorella pyrenoidosa* following the experimental procedure described by BÖGER. It was then purified by ammoniumsulphate precipitation and gel-filtration over sephadex G-200. Some properties of the purified product were investigated. Also the products of the enzymic reaction were analyzed.

Im Jahre 1910 berichteten WILLSTÄTTER und STOLL¹ über eine «Chlorophyllase», die *in vitro* die hydrolytische Abspaltung der Phytylesterkette vom Chlorophyllmolekül katalysierte. Da die Chlorophyllase sehr stark strukturgebunden ist, wurde die nähere Untersuchung des Enzyms außerordentlich erschwert, indem die älteren Autoren stets nur mit Blattpulvern arbeiten konnten. Diese Verwendung von Blattpulvern anstelle löslicher, gereinigter Enzympräparate, die erst vor kurzem teil-

weise erhalten wurden^{2,3,4}, führte naturgemäß zu zahlreichen Widersprüchen in den experimentellen Befunden. In einigen Fällen wurde z. B. beobachtet, daß unter Einwirkung der Chlorophyllase sich Chlorophyllid bzw. Phäophorbid und Phytol zu Chlorophyll bzw. Phäophytin vereinigten, während die Mehrzahl der Autoren diese Wirkung nicht beobachten konnte oder sie gar nicht untersuchte.

Auf Grund dieser Widersprüche schien es uns wünschbar, im Rahmen unserer Arbeiten über die Biochemie der Chloroplasten die Chlorophyllase zu isolieren, zu reinigen und zu charakterisieren.

Zunächst untersuchten wir mit Aceton extrahierte und getrocknete Blattpulver von *Herakleum sphondylium* (Bärenklau) und *Beta vulgaris* var. *saccharifera* (Zuckerrübe) auf ihre enzymatische Aktivität. Als Substrat wählten wir zuerst dünnenschichtchromatographisch ge-

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 19. Juli 1967.

¹ R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, *Ann. Chem.* 378 (1910) 18.

² A. C. KLEIN und W. VISHNIAC, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 2544.

³ M. HOLDEN, *Photochem. Photobiol.* 2 (1963) 175.

⁴ S. SHIMIZU und E. TAMAKI, *Arch. Biochem. Biophys.* 102 (1963) 152.

reinigtes Chlorophyll a in einer Lösung, die 60% Aceton enthielt. Nach 3 bis 48 Stunden wurde der Umsatz durch Verteilung der Pigmente zwischen Petroläther und wäßrigem Aceton ermittelt, wobei die Oberphase das unveränderte Chlorophyll, die Unterphase das Chlorophyllid enthalten soll. Dabei stellte sich heraus, daß Aussagen über Chlorophyllaseaktivitäten, die nur auf Grund dieser Verteilung gemacht werden, mit Vorsicht aufzunehmen sind. Die dünnschichtchromatographische Trennung der Pigmente aus der wäßrig-acetonischen Unterphase ergab eine mit der Versuchsdauer steigende Anzahl von grünen Banden, die – von wenigen Ausnahmen abgesehen – alle gebundenes Phytol enthielten. Analog zu diesem Resultat enthielten die Oberphasen der Verteilung kein freies Phytol. Ferner beobachteten wir eine krasse Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Luft im Reaktionsgefäß durch Stickstoff verdrängt wurde. Diese Ergebnisse weisen auf die Anwesenheit einer hochaktiven Oxydase hin, deren Existenz auch von anderen Autoren bestätigt wird⁵. Aus diesem Grunde verwendeten wir für unsere weiteren Versuche das wesentlich oxydationsbeständigere Phäophytin als Substrat und kontrollierten ferner den Verlauf der enzymatischen Reaktion auf der Dünnschicht. Modifiziert wurde ebenfalls die Nachweisreaktion für den enzymatischen Umsatz, indem wir die Verteilung nunmehr zwischen Äther und dem mit 1 bis 2 ml 0,02 N Ammoniak alkalisch gemachten wäßrig-acetonischen Reaktionsmedium durchführten.

Es ergab sich schließlich, daß an der Existenz einer spezifischen Chlorophyllase nicht gezweifelt werden kann, denn:

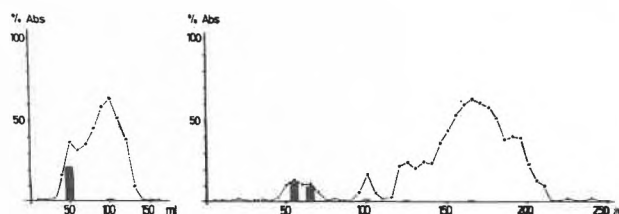
- in der ätherischen Oberphase ließ sich freies Phytol nachweisen;
- die Pigmente der Unterphase enthielten kein (gebundenes) Phytol;
- die Pigmente der Unterphase ließen sich mit Methanol/HCl verestern zu einem Produkt, das von reinem Methylphäophorbid auf der Dünnschicht nicht zu trennen war.

Zur weiteren Untersuchung verwendeten wir lösliche Chlorophyllasepräparate, die nach Angaben von BÖGER⁶ aus *Chlorella pyrenoidosa* gewonnen wurden. Das Enzym wurde aus diesen Grünalgen durch Homogenisation bei pH-Werten über 7 in Lösung gebracht. Die hellgrüne Lösung enthielt das Enzym in einer inaktiven Vorstufe, die durch Behandlung mit Trypsin in die aktive Form übergeführt wird.

Es wurde nun versucht, das Enzym von seinen Begleitstoffen (andere Proteine, Lipide, Salze) zu befreien und es so möglichst weitgehend zu reinigen. Dazu war das Vorgehen folgendes:

Die Algen wurden in einem Polyäthylenglykol enthaltenden Milieu suspendiert und anschließend homogenisiert. Das Homogenat wurde zentrifugiert und der Überstand 24 h gegen Wasser dialysiert. Die dialysierte Lösung wurde dann einer fraktionierten Ammonsulfatfällung unterworfen. Der Niederschlag zwischen 30 und 80% Ammonsulfat wurde gesammelt und in Wasser aufgenommen. Diese Lösung wurde etwas angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert, dann wurde das pH wieder auf schwach alkalische Werte gebracht. Nach dem Zusatz von 0,1% Trypsin wurde die Lösung zur Aktivierung 2 Stunden bei etwa 30° stehen gelassen.

Der nächste Reinigungsschritt bestand in einer Gelfiltration durch eine Säule von Sephadex G-200. Es wurden Fraktionen von je 10 ml aufgefangen und die Proteinverteilung durch Messung der Lichtabsorption bei 280 nm bestimmt, wobei eine Elutionskurve entstand, wie sie in Abb. 1a dargestellt ist. Die Chlorophyllaseaktivität wurde in den Fraktionen mit Absorptionsmaxima untersucht. Dann wurde eine zweite Gelfiltration angeschlossen, wobei der Reihe nach die Fraktionen der ersten Sephadex-Trennung auf die Säule aufgegeben wurden. Damit wurde eine weitgehende Auftrennung in die einzelnen Komponenten erreicht, wie Abb. 1b zeigt. Auch nach dieser Trennung wurde wiederum an verschiedenen Stellen der Elutionskurve die Chlorophyllaseaktivität untersucht. Anschließend wurden die Fraktionen von 45 bis 55 ml Eluatvolumen zusammengefaßt und gefriergetrocknet.



a) 1. Gelfiltration b) 2. Gelfiltration

■ Chlorophyllaseaktivität in % Absorption (gemessen bei 660 nm) der Subphase nach Ausäthern der Reaktionsmischung

Abb. 1. Elutionsdiagramme und Aktivitätsverteilung

Die Reinheit dieses Präparates wurde in der analytischen Ultrazentrifuge geprüft. Es zeigte sich, daß in diesem Proteinpulver noch mindestens zwei Komponenten vorhanden sind, wie dies ja eigentlich aus dem Elutionsdiagramm bereits hervorgeht. Aus den Ultrazentrifugenaufnahmen (s. Abb. 2) ließen sich die Sedimentationskonstanten berechnen. Die Sedimentationskonstante der Hauptkomponente beträgt 4,1 Svedberg-

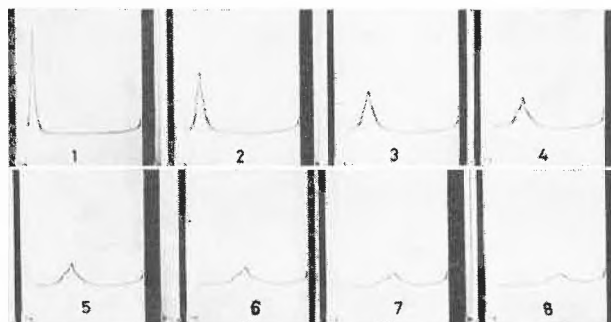


Abb. 2. Ultrazentrifugenaufnahmen der aktiven Proteinkomponente (1% Protein in 0,9% NaCl-Lösung, 20°, 59780 rpm, Aufnahmeabstand 16°)

⁵ F.C. PENNINGTON, H.H. STRAIN, W.A. SWEC und J.J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 1418.

⁶ P. BÖGER, *Phytochem.* 4 (1964) 435.

Einheiten, diejenige der später erscheinenden Nebenkomponente 3,4 Sv.

An diesem gereinigten Produkt wurden bereits einige Untersuchungen zur Enzymspezifität durchgeführt. Wir konnten feststellen, daß weder ein niedermolekularer Säureester (Isoamylbenzoat) noch ein Porphyrinester (Phäoporphyrin- a_5 -Dimethylester) von der Chlorophyllase hydrolytisch gespalten wird. Danach scheint sich die erstaunlich hohe Spezifität der Chlorophyllase zu bestätigen.

Die vollständige Reinigung und Charakterisierung des Enzyms bildet den Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen.

Diese Arbeiten wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

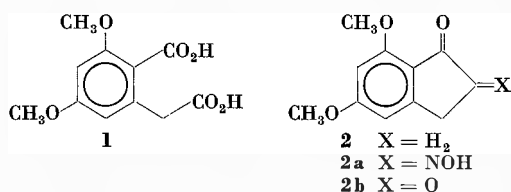
E. C. GROB und J. SEILER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

3,5-Dimethoxyhomophthalic Acid and its Transformation to Intermediates in Mold Metabolite Syntheses*

An efficient synthesis of 3,5-dimethoxyhomophthalic acid **1**, an important intermediate in the synthesis of various mold metabolites, is described. Heretofore, **1** was available synthetically only by the erratic and low yield sequence originating from the self-condensation of acetone dicarboxylic ester¹. In the present synthesis of **1** and its transformation products **3**, **4**, **5** and **6**, all steps proceeded in 90% yield or better.

5,1-Dimethoxyindanone², which is readily available in high yield by cyclization of 3,5-dimethoxyphenylpropionic acid, was converted *via* the oximino ketone **2a** (m.p. 239–243° d, found: C 59.69, H 4.95, N 6.43) by exchange-hydrolysis with formaldehyde and hydrochloric acid³ to the yellow indandione **2b** (m.p. 148–151°, found: C 63.77, H 4.85). Oxidation of **2b** with 10% hydrogen peroxide in acetic acid provided 3,5-dimethoxyhomophthalic acid **1** directly in pure form (m.p. 169 to 172°, reported¹ 172–173°, found: C 55.04, H 5.36).

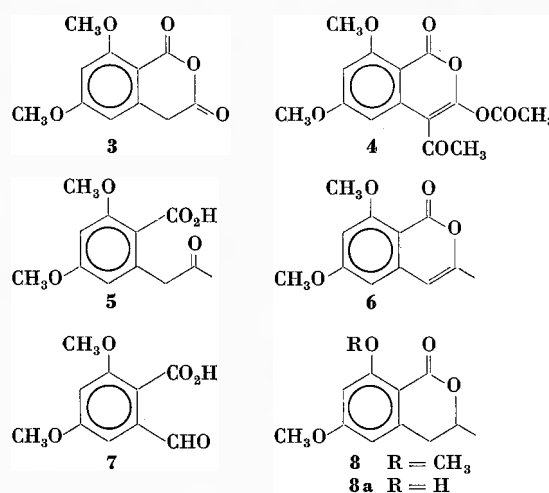


Treatment of **1** with acetic anhydride at 50° gave the anhydride **3** (m.p. 159–162°, reported¹ m.p. 160–162°); whereas in the presence of pyridine the diacetyl isocoumarin **4** was produced (m.p. 156–160° d, found: C 59.08, H 4.70). Hydrolysis of **4** with 2% aqueous potassium hydroxide at 80° afforded the dimethyl ether of C-acetyl orsellinic acid **5** (m.p. 137–139° reported^{1b} 139–140°). Formation of the isocoumarin **6** (m.p. 155–156° report-

ed^{1a} 155.5°) was best effected with acetic anhydride and a catalytic amount of perchloric acid.⁴

Ozonolysis of **6** in ethyl acetate solution at –60°C yielded 2-formyl-4,6-dimethoxybenzoic acid **7** (m.p. 193–196°), the aromatic component in the synthesis of zeralenone.⁵

Hydrogenation of the isocoumarin **6** over 10% Pd on charcoal catalyst in ethyl acetate solution yielded the known ($\pm$) 3-methyl-6,8-dimethoxy-3,4-dihydroisocoumarin **8**.⁶ The latter was cleaved with boron trichloride in methylene chloride at 0° to give ($\pm$) 3-methyl-6-methoxy-8-hydroxy-3,4-dihydro isocoumarin **8a** (m.p. 95–97°, found: C 64.99, H 6.48) which did not respond to resolution *via* its 8-(1-menthoxy acetate) derivative. The optically active (–) form of **8a** was isolated from mouldy carrots.⁷



H. L. SLATES, S. WEBER and N. L. WENDLER
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories,
Merck & Co., Inc., Rahway (New Jersey, U.S.A.)

* Received July 26, 1967.

¹ a) H. NOGAMI, *J. Pharmac. Soc. Japan* 61 (1941) 56. b) E. HARDEGGER, W. RIEDER, A. WALSER and F. KUCLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1283 and references therein. The authors are indebted to Professor HARDEGGER for informative correspondence.

² R. HUISGEN, C. SEIDL and I. WIMMER, *Ann. Chem.* 677 (1964) 21.

³ Cf. Method of S. N. CHAKRAVORTI and M. SWAMINATHAN, *J. Indian Chem. Soc.* 11 (1934) 101.

⁴ Method of B. E. EDWARDS and P. M. RAO, *J. Org. Chem.* 31 (1965) 324.

⁵ D. TAUB, N. N. GIROTRA, R. D. HOFFSOMMER, C. H. KUO, H. SLATES, S. WEBER and N. L. WENDLER, *Chem. Comm.* 1967, 225.

⁶ W. R. LOGAN and G. T. NEWBOLD, *Chem. & Ind. (London)* 1957, 1485.

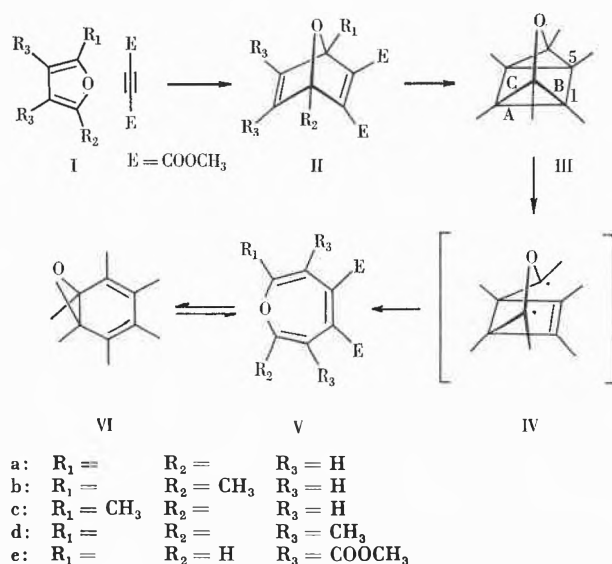
⁷ E. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5036.

Oxépines à partir d'oxaquadricyclènes*

Summary

Several substituted oxepines have been synthesized by pyrolysing the corresponding oxaquadricyclanes which are easily obtainable from furane- and acetylene-derivates. Some limitations of the method are briefly discussed.

La 4.5-diméthoxycarbonyl-oxépine Va a permis de montrer² récemment qu'il est possible de synthétiser des oxépines monocycliques substituées selon la séquence réactionnelle I → II → III → V. Les exemples suivants démontrent l'utilité du procédé et quelques-unes de ses limites**.



2.7-diméthyl-4.5-diméthoxycarbonyl-oxépine (Vb)

Le 2.5-diméthylfurane donne avec l'acétylène-dicarboxylate de diméthyle (ADM) dans un rendement supérieur à 90% et sous forme d'une huile légèrement jaune un composé d'addition IIb, que les données spectroscopiques caractérisent sans équivoque (Table 2). Exposé à basse température (−30° à −40°) et en solution éthérée dégazée environ 6·10^{−2} molaire au rayonnement d'une lampe Hanau Q81 en présence d'un filtre de pyrex IIb s'isomérisé quantitativement en IIIb. Les preuves struc-

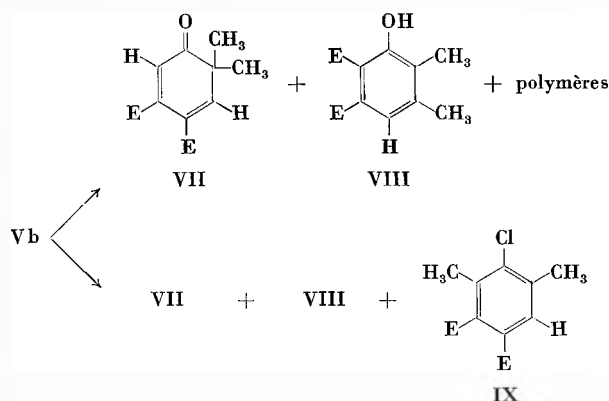
turales de l'oxaquadricyclène IIIb, obtenu sous forme de cristaux incolores, s'appuient sur ses données physiques figurant dans la table 2. Un bref chauffage de IIIb dans le bromobenzène (170°) par exemple le transforme complètement; par chromatographie d'élution sur gel de silice (benzène) on isole l'oxépine Vb (cristaux jaunes, rendement 65 à 75%). Compte tenu de l'influence des substituants, la position des signaux de RMN et les absorptions UV et IR sont en bon accord avec les valeurs publiées pour Va et pour la 2.7-diméthyl-oxépine par VOGEL et collaborateurs⁴. Le spectre de RMN de Vb dépend beaucoup moins de la température que celui de Va:

Table 1

T (°C)	105	69	30	25	− 25	− 80
τ _H	4.31	4.28	4.27	4.37	4.25	4.12
Solvant	hexachlorobutadiène (PCB)			CD ₃ COCD ₃		

De ce fait, ici aussi (cf. l. c.⁴), les substituants en position 2 et 7 déplacent l'équilibre V ⇌ VI en faveur de la forme triénique qui est stériquement la moins empêchée.

Vb est stable jusqu'à 100°, mais un chauffage à 160° (PCB, traces possibles de HCl) le transforme rapidement en la cétone VII (32%) et le phénol VIII (60%)*. VII (18%) et VIII (25%) apparaissent aussi, à côté de IX (57%), lorsqu'on fait harboter lentement HCl gazeux sec dans une solution de Vb dans CCl₄**.



* Recu par la rédaction le 26 juillet 1967. Publication n° X de la série «La Photochimie des cyclohexadiènes». Pour n° IX voir réf.¹.

** Il doit être en principe possible, avec des substituants appropriés tout au moins, d'obtenir d'autres hétérotropilidènes par ce procédé; les premiers résultats obtenus avec les hétéroatomes N, Si et P seront traités ailleurs³.

¹ H. PRINZBACH et J. RIVIER, *Tetrahedron Letters* 1967, sous presse.

² H. PRINZBACH, M. ARGUËLLES et E. DRUCKREY, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1057.

³ H. PRINZBACH, R. KITZING, R. FUCHS et P. WÜRSCH, en préparation.

* Par un traitement analogue Va fournit le 3-hydroxy et le 4-hydroxyphthalate de diméthyle⁵. Cf. aussi l'isomérisation acide d'oxépines substituées par des groupes alcoyles⁴.

** Les structures de tous les hétérocycles III et V traités ici ont été confirmées par les composés d'addition obtenus avec des diéno-philés différents⁶.

⁴ E. VOGEL et H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429.

⁵ M. ARGUËLLES, travail de diplôme, Université de Lausanne 1966.

⁶ H. PRINZBACH, M. ARGUËLLES, W. AUJE, W. EBERBACH et P. VOGEL, en préparation.

Table 2

	PF ou PE °C	UV $\lambda_{\max}$, nm(ϵ) (ϵ = épaulement)	IR ν C=C, cm ⁻¹	RMN (τ , TMS = 10)	Spectre de masse: «base peak» (b.p.) m/e pic moléculaire (% b.p.)
IIb	104–105 (1 Torr)	284 (1150) ^a 222 (ϵ , 5500)	1636 ^b 1562	3.08 (2,s) ^b 6.27 (6,s) 8.31 (6,s)	96 238 (0,5%)
IIIb	38	abs. finale $\epsilon_{230} = 1200$ ^a		6.24 (6,s) ^b 7.45 (2,s) 8.26 (6,s)	164 238 (2%)
Vb	76	325 (2200) ^a 265 (1820)	1655 ^c 1560	4.30 (2,s) ^b 6.24 (6,s) 8.02 (6,s)	91 238 (30%) perte de 0: 222 (30%)
IIc	100 (0,5 Torr)	287 (1260) ^a 222 (ϵ , 4400)	1645 ^b 1563	2.67 (1,q,5.5; 2.0) ^b 2.90 (1,d,5.5) 4.38 (1,d,2.0) 6.13 (3,s) 6.18 (3,s) 8.24 (3,s)	82 224 (1%)
IIIc				5.17 (1,d,3.8) ^b 7.37 (1,m,3.8; 2.8) 7.49 (1,d,2.8) 6.30 (3,s) 6.33 (3,s) 8.31 (3,s)	
Vc				3.94 (1,d,5.3) ^b 4.14 (1,s) 4.44 (1,d,5.3) 6.27 (6,s) 8.09 (3,s)	
IIId	116 (0,6 Torr)	283 (1660) ^a 222 (ϵ , 4700)	1634 ^b 1555	6.23 (6,s) ^b 8.26 (6,s) 8.38 (6,s)	124 266 (5%)
IIId		abs. finale $\epsilon_{230} = 2450$ ^a		6.32 (6,s) ^b 8.39 (6,s) 8.70 (6,s)	192 266 (4%)
VII		300 (2880) ^d 229 (ϵ , 3300)	1572 (C=C) 1678 (C=O)	2.84 (1,s) ^b 3.69 (1,s) 6.12 (3,s) 6.16 (3,s) 8.70 (6,s)	206 238 (34%)
VIII	132	264 (10700) ^d		2.23 (1,s) ^e 3.56 (1,s) 5.99 (3,s) 6.11 (3,s) 7.75 (3,s) 7.82 (3,s)	31 238 (11%)
IX	111	293 (1200) ^d 284 (1260) 243 (10250)		2.28 (1,s) ^b 6.08 (3,s) 6.13 (3,s) 7.65 (6,s)	225/227 (3/1) 256/258 (3/1) (17%)
IIe	108–109	260 (3360) ^g 224 (15750)	1645 ^c	3.97 (2,s) ^f 6.09 (12,s)	
IIIe	111–112			4.59 (2,s) ^f 6.17 (12,s)	
Ve		364 (1820) ^d 266 (8890)	1610 1575	4.00 (2,s) ^h 6.29 (6,s) 6.40 (6,s)	
XII	201	286 (ϵ , 1300) ⁱ 226 (4860) 200 (ϵ , 6300)		1.17 (2,m) ^j 2.10 (2,m) 2.57 (2,t,1) 4.17 (2,t,1)	68 180 (20%)
XIII	147–149 (déc.)			1.85 (2,m) ^j 2.70 (2,m) 4.95 (2,d,3.5) 7.10 (2,d,3.5)	
XIV	194	299 (ϵ , 1920) ^g 270 (2060) 231 (2740)	1635 ^c 1575	2.35 (2,m) ^j 2.80 (2,m) 3.33 (2,q,3.5; 1) 5.47 (2,q,3.5; 1)	

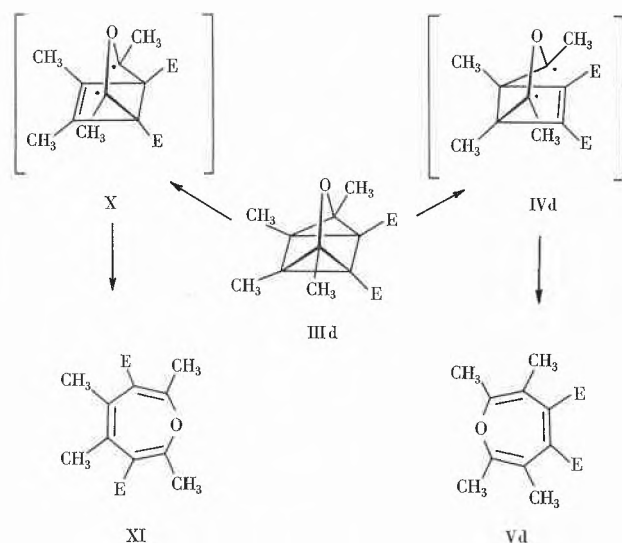
a) = isooctane, b) = CCl₄, c) = KBr, d) = éthanol, e) = CDCl₃, f) = CHCl₃, g) = éther, h) = bromobenzène, i) = H₂O, j) = DMSO-d₆

2-méthyl-4,5-diméthoxycarbonyl-oxépine (Vc)

Dans les mêmes conditions optimales d'isomérisation de valence $\text{IIb} \rightarrow \text{IIIb}$, on obtient aussi avec $\text{IIc} \rightarrow \text{IIIc}$ un rendement quantitatif*. Les preuves structurales de IIIc se basent sur des constatations analogues à IIIb (Table 2). Par chauffage (solution à 10% dans le bromobenzène, température du bain 170°) IIIc se transforme deux fois plus vite que IIIa et deux fois plus lentement que IIIb . Par chromatographie d'élution sur gel de silice (benzène) on isole dans un rendement de 60 à 70% l'oxépine Vc sous forme d'une huile jaune-orange qui polymérise lentement à 20° . C'est pourquoi il n'est pas encore possible de donner les valeurs exactes d'absorption UV.

2,3,6,7-tétraméthyl-4,5-diméthoxycarbonyl-oxépine (Vd)

La photoisomérisation de l'oxanorbornadiène II d , obtenu dans un très bon rendement, fournit quantitativement III d sous la forme d'une huile incolore qui cristallise lentement à -20° . Les nombreux essais d'isomérisation thermique de III d dans des conditions différentes ont donné des résultats peu concordants: à chaque fois on obtient au moins 3 produits en quantités comparables, dont la séparation et la purification posent de grosses difficultés et dont les structures ne sont pas déterminées avec une certitude suffisante. C'est pourquoi il n'est pas encore possible de savoir si l'on obtient des produits de transformation de l'oxépine Vd, ou s'il y a concurrence entre les réactions $\text{III d} \rightarrow \text{IV d} \rightarrow \text{V d}$ et $\text{X} \rightarrow \text{XI}$ par exemple.



* La synthèse de IIIc à partir de IIc sous des conditions semblables a été publiée entretemps par PAYO *et al.*⁷

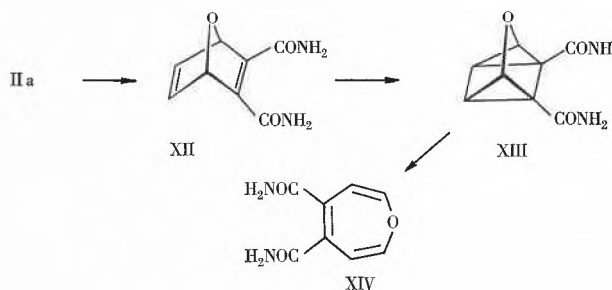
⁷ E. PAYO, L. CORTÉS, J. MANTECÓN, C. RIVAS et G. DE PINTO, *Tetrahedron Letters* 1967, 2415.

3,4,5,6-tétraméthoxycarbonyl-oxépine (Ve)

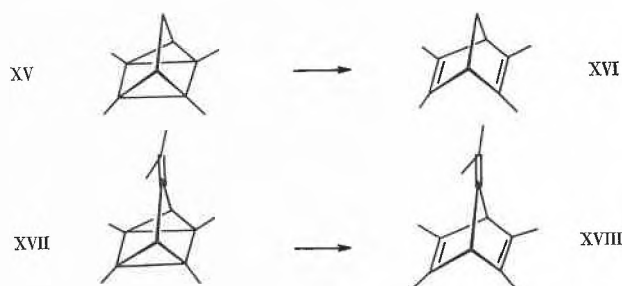
La photoisomérisation de II e obtenu à partir du 3,4-diméthoxycarbonylfurane et ADM en tube scellé à 90° (3 jours) donne des résultats peu concordants. A côté de III e (cristaux incolores qui en fondant se transforment en Ve; rendement de 50 à 60%) on obtient en quantité réduite un produit secondaire remarquable par son maximum d'absorption UV à 328 nm (éther) mais de structure encore inconnue. Un court chauffage dans le benzène (10 min, température du bain 105°) suffit à la transformation $\text{III e} \rightarrow \text{Ve}$; l'oxépine visqueuse est séparée et purifiée sur une colonne de SiO_2 (CHCl_3) (rendement provisoire: 60 à 65%). Les mesures de RMN n'ont pas pu prouver à côté de Ve l'existence de II e et d'isomères de Ve.

4,5-diamido-oxépine (XIV)

La diamide XII obtenue par traitement du diester IIa en solution aqueuse de NH_3 (-10°) et recristallisée dans l'acétone fournit par irradiation dans l'eau l'oxaquadri-cyclène XIII isolé sous forme d'un produit solide incolore. La pyrolyse de XIII est effectuée dans le dioxane (température du bain 120°). La stabilité de XIV est comparable à celle du diester Va.



L'excitation thermique isomérisise en oxépines par homolyse des liaisons B – de préférence au moins – tous les éthers tétracycliques III que nous avons examinés, à l'exception du composé tétraméthylé III d . Au contraire, les composés homocycliques XV, respectivement XVII, substitués de manière analogue donnent les diènes de départ XVI, respectivement XVIII, par rupture des liaisons A¹.



Encore doit-on déterminer si les groupes accepteurs fixés en position 1 et 5 sont essentiels dans la préférence du mode III → V au mode III → II, ou si l'activation des liaisons B par l'oxygène seulement suffit à faciliter cette homolyse aux dépens de celle des liaisons A observée dans les cas XV → XVI et XVII → XVIII.

L'oxaquadricyclène non substitué ou ses dérivés substitués par des groupes alcoyles exclusivement devraient apporter des éclaircissements à ce problème. Cependant leur synthèse présente de grosses difficultés: soit par manque de réactivité des dérivés de l'acétylène (p.ex. butyne-2) vis-à-vis du furane, soit par addition rapide

d'une deuxième molécule de diène sur le composé d'addition primaire⁸. Il semble toutefois, à la suite de récents résultats, que les dérivés III dialcoylés soient accessibles à partir de IIIa.

H. PRINZBACH, P. VOGEL et W. AUJE*

Laboratoire de Chimie organique
Université de Lausanne (Suisse)

* Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Allemagne).

⁸ C. J. WEIS, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 74.

Ein 40gliedriges Ringsystem der Metacyclophanreihe*

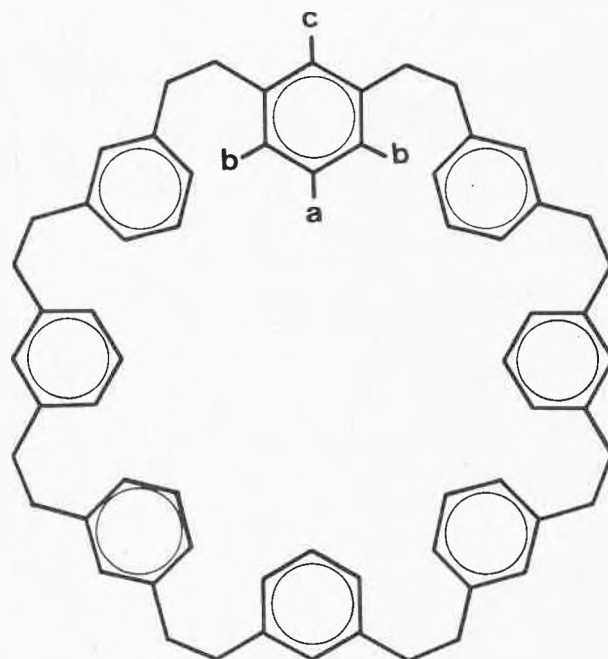
Summary

From the crude product of a Wurtz reaction with α, α' -dibromo-*m*-xylene a further ring system, [2.2.2.2.2.2.2.2] metacyclophane was isolated and its structure confirmed by UV, mass and NMR spectra.

Die Chemie der überbrückten, zyklischen Kohlenwasserstoffe¹ ist in den letzten zehn Jahren besonders durch eine große Zahl von Arbeiten in der Paracyclophanreihe bereichert worden. Die Gruppe der vernachlässigten, aber theoretisch, besonders stereochemisch, ebenso interessanten Metacyclophane konnte kürzlich durch die Synthese einer lückenlosen homologen Reihe mit 2 bis 6 *m*-Xylyleneinheiten ausgebaut werden^{2, 3, 4}.

Eine weitere chromatographische Auftrennung des durch Einwirkung von Natrium auf α, α' -Dibrom-*m*-xylol erhaltenen Reaktionsproduktes hat nun zur Isolierung von [2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan geführt. Zur Herstellung des neuen Ringsystems wird das Rohprodukt, wie bereits beschrieben², säulenchromatographisch in seine Komponenten zerlegt. Durch Eluieren der Alox-Säule (Camag, Akt. II, neutral) mit *n*-Hexan werden der Reihe nach [2.2] Metacyclophan, Tri-*m*-xylylen³ vermischt mit etwas Tetraphenyläthylen und schließlich Tetra-*m*-xylylen⁴ vermischt mit Tetraphenyläthan erhalten. *n*-Hexan/Äthylacetat (200:1) eluiert darauf Penta-², dann Hexa-² und anschließend in 0,9%

Ausbeute Okta-*m*-xylylen ([2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan) als weißes, kristallines Pulver. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan, dann *n*-Pentan und zuletzt aus Methanol fällt die Verbindung analysenrein in weißen Nadeln vom Smp. 100 bis 102° an. Schmelzpunkt, Elementaranalyse (für C₆₄H₆₄ ber. C 92,26, H 7,74; gef. C 92,26, H 7,85%), UV-, NMR- und Massenspektren sind im Einklang mit der angenommenen Struktur.



[2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

Die Schmelzpunkte der [2.2. ...] Metacyclophane zeigen eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Anzahl der in den Ringsystemen enthaltenen *m*-Xylyleneinheiten

* Eingegangen am 17. August 1967.

¹ Zusammenfassende Darstellung: B. H. SMITH, *Bridged Aromatic Compounds, Organic Chemistry, A Series of Monographs*, Vol. 2, Academic Press, 1964.

² W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 186–7.

³ W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 20 (1966) 436–7. Die Ausbeute an [2.2.2] Metacyclophan konnte nachträglich durch Variation der Versuchsbedingungen (Arbeiten bei –80° in Tetrahydrofuran bei Gegenwart von Tetraphenyläthylen) von 1% auf 7,5% gesteigert werden.

⁴ K. BURRI und W. JENNY, *Chimia* 20 (1966) 403–4.

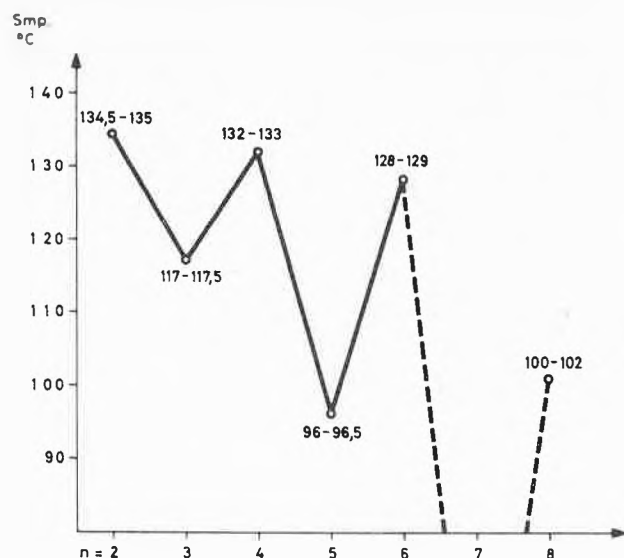


Abb. 1. Schmelzpunkte der [2.2. ...] Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgröße. n = Anzahl m -Xylyleneinheiten

(vgl. Abb. 1). Sie nehmen sowohl in der geradzahlgigen als auch in der ungeradzahlgigen Reihe mit zunehmender Ringgröße ab. Die Schmelzpunkte der ungeradzahlgigen Glieder liegen immer tiefer als diejenigen der benachbarten geradzahlgigen. Wir haben darum schon aus dem gefundenen Schmelzpunkt des hier beschriebenen, neuen Ringsystems auf das wahrscheinliche Vorliegen des Oktamers schließen können, da das Heptamere nach der angeführten Gesetzmäßigkeit bei wesentlich tieferer Temperatur (40 bis 50°) schmelzen sollte. Einen eindeutigen Hinweis auf die Struktur eines 40gliedrigen Ringes ergab aber erst das Massenspektrum.

Die massenspektrometrische Untersuchung ergab bei Tiegeltemperaturen oberhalb 400°C einen intensiven Molekül-Ionenpeak bei der berechneten Massenzahl m/e 832. Diese hohe Massenzahl wurde unter Zuhilfenahme von Perfluorkerosan als Eichsubstanz sichergestellt. Das Mutterion zerfällt wie bei allen früher beschriebenen [2.2. ...] Metacyclophanen in Fragment-Ionen der Massenzahl $M - (91 + n \cdot 104)$, $M - (105 + n \cdot 104)$ und $M - (119 + n \cdot 104)$, $n = 0, 1, 2, \dots$

Eine überraschende Beobachtung konnten wir bei Massenspektren machen, welche bei tieferer Temperatur (Tiegeltemperatur $\sim 180^\circ$) durchgeführt wurden. Hier kann im unteren Massenbereich der intensive Molekül-Ionenpeak des [2.2] Metacyclophans (m/e 208) nachgewiesen werden. Dieser ist mit einer charakteristischen, bei den höheren [2.2. ...] Metacyclophanen nicht beobachtbaren Fragmentierung $M - C_2H_4$ verbunden. Wir konnten in dem gleichen Präparat weder dünnschichtchromatographisch noch spektroskopisch (NMR) das Vor-

handensein von [2.2] Metacyclophan nachweisen. Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen das Oktamere in Dimeres zerfallen könnte, ist momentan Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

Interessant ist auch die Tatsache, daß – im Gegensatz zum Tetra-, Penta- und Hexameren – neben der oben skizzierten ringförmigen Konformation des [2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophans auch eventuell wahrscheinlichere schlaufenförmige Molekelmodelle aufgebaut werden können. Ein Vergleich der UV-Spektren (vgl. Tabelle 1) des zyklischen Oktamers mit denjenigen des Tri- und Hexamers erlaubt keine Rückschlüsse auf einen unterschiedlichen sterischen Aufbau.

Tabelle 1. UV-Spektren von [2.2. ...] Metacyclophanen in Isooctan

	λ_1 $m\mu$ (log ϵ)	λ_2 $m\mu$ (log ϵ)	λ_3 $m\mu$ (log ϵ)	λ_4 $m\mu$ (log ϵ)
Di-	264* (2,59)	272 (2,64)	275* (2,59)	277* (2,55)
Tri-	258 (2,71)	264 (2,81)	270 (2,72)	273 (2,63)
Hexa-	259* (3,07)	265 (3,17)	268 (3,06)	273 (3,08)
Oкта-	258 (3,24)	265 (3,34)	269 (3,24)	273 (3,29)

* Inflexionen

Gegenüber [2.2] Metacyclophan ist bei allen höheren Ringsystemen eine deutliche Verschiebung der vier beobachteten Banden nach kürzeren Wellenlängen festzustellen. Es ist dies eine weitere Bestätigung der wiederholt gemachten Beobachtung, daß nichtebene Benzolringe ([2.2] Metacyclophan!) die Absorption nach längeren Wellen verschieben⁵.

Das NMR-Spektrum des neuen Ringsystems bietet keine wesentlich neuen Erkenntnisse. Sein Spektrum ähnelt sehr stark demjenigen des [2.2.2.2.2]- und des [2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophans². Die a -, b - und c -Protonen bilden ein AB_2C -Spektrum, wobei die Signale (in $CDCl_3$) bei δ 7,14 (H_a), 6,94 (H_b) und 6,83 (H_c) erscheinen. Die aliphatisch gebundenen d -Protonen geben Anlaß zur Ausbildung eines Singletts, welches bei δ 2,78 beobachtbar ist.

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

W. JENNY und K. BURRI

Forschungslaboratorien der
CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

⁵ Vgl. dazu auch N. L. ALLINGER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1975.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Arnold-Eucken-Medaille. Am Jahrestreffen 1967 der Verfahrens-Ingenieure in Frankfurt am Main erhielt Prof. Dr. PETER GRASSMANN, Direktor des Instituts für kalorische Apparate, Kältetechnik und Verfahrenstechnik der ETH, Zürich, in Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die Verfahrenstechnik, vor allem auf den Gebieten der Thermodynamik, der Wärme- und Stoffübertragung sowie der Kälte- und Tieftemperaturtechnik die von der Forschungs-Gesellschaft Verfahrenstechnik e. V. gestiftete Arnold-Eucken-Medaille.

Dechema-Medaille. Prof. Dr. ERNST SCHMIDT, München, wurde für seine Verdienste um das chemische Apparatewesen, die Verfahrenstechnik und die Technische Chemie die Dechema-Medaille der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen verliehen.

Oskar-Minkowski-Preis. Dr. E. RUDOLF FROESCH, Privatdozent für klinische Biochemie an der Universität Zürich und Leiter des Stoffwechsellabors des Kantonsspitals Zürich, erhielt den Oskar-Minkowski-Preis 1967 der Europäischen Gesellschaft für Diabetologie.

August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh Prof. Dr. VIKTOR N. KONDRATIEV, Moskau, in Anerkennung seiner Arbeiten zum Studium schnellverlaufender Gasreaktionen durch spektroskopische Methoden die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze.

Alfred-Stock-Gedächtnispreis. Prof. Dr. HARALD SCHÄFER, Münster, erhielt von der Gesellschaft Deutscher Chemiker den Alfred-Stock-Gedächtnispreis in Anerkennung seiner Experimentaluntersuchungen über chemische Gleichgewichte mit festen und gasförmigen Komponenten.

Heineken-Preis. Der Heineken-Preis, einer der höchst dotierten internationalen Wissenschaftspreise (1 300 000 hfl.) wurde in Amsterdam dem Biologen Professor JEAN BRACHET von der Freien Universität Brüssel (Belgien) verliehen für seine Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Nukleinsäuren.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte JEAN MÜLER zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik.

Universität Neuenburg. JEAN-PIERRE AMIET wurde zum Ordinarius für theoretische Physik ernannt und ERIC JEANNET zum außerordentlichen Professor für allgemeine Physik. HELLMUT-ALEXANDER GOLD erhielt einen Lehrauftrag für organische Chemie.

Universität Zürich. PD Dr. NORBERT STRAUMANN wurde zum Assistenzprofessor für Theoretische Physik gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. HANS MOOR, Oberassistent am Laboratorium für Elek-

tronenmikroskopie, zum Assistenzprofessor für Molekularbiologie, zytologischer Richtung, gewählt, und Prof. Dr. KLAUS HEPP zum ordentlichen Professor *ad personam* für Allgemeine Theoretische Physik befördert.

Ernennung. Das Kultusministerium von Nordrhein-Westfalen hat den gegenwärtigen Privatdozenten für physiologische Chemie an der Universität Heidelberg, Dr. med. et phil. nat. JOHANN CASPAR RÜEGG, von Zürich, zum wissenschaftlichen Rat und Professor für das Fachgebiet der Muskelphysiologie an der Ruhr-Universität ernannt.

Alt Direktor Heinrich Mohn 100jährig. Am 29. Juli 1967 feierte in Arlesheim HEINRICH MOHN, alt Direktor der CIBA AG, Basel, seinen 100. Geburtstag. Er trat 1890 in die Dienste der CIBA ein. 1897 gründete er auf Veranlassung der CIBA eine eigene Firma in Moskau zum Vertrieb der Farbstoffe des Basler Unternehmens. Auf seinen Vorschlag gründete die CIBA in Pabianice bei Lodz (Polen) eine Fabrikationsstätte, deren Leitung HEINRICH MOHN im Jahre 1900 übertragen wurde. 1902 kehrte er in die CIBA nach Basel zurück, wo er zum Chef der Buchhaltungs- und Finanzabteilung ernannt wurde und zum Direktor aufstieg. Seit 1922 lebt er im Ruhestand.

Nestlé-Stiftung. Die Nestlé-Stiftung für das Studium der Ernährungsprobleme in der Welt, die anlässlich des 100. Jahrestages der Nestlé-Alimenta AG gegründet wurde, hat ihre Tätigkeit aufgenommen. Mitglieder des Stiftungsrates sind Prof. Dr. H. AEBI, Bern; Professor D. BOVET, Rom; Prof. Dr. A. VON MURALT, Bern; Professor E. M. MARK DAVIS, Kalifornien, und Sir NORMAN WRIGHT, London. Professor VON MURALT wurde zum Präsidenten der Stiftung ernannt. Das Grundkapital der Stiftung, die ihren Sitz in Lausanne hat, beträgt 20 Millionen Franken.

† **Prof. Hans Staub.** In Basel ist Prof. Dr. HANS STAUB im Alter von 77 Jahren gestorben. 1932 wurde HANS STAUB zum außerordentlichen Professor für Pharmakologie und Vorsteher der Pharmakologischen Anstalt der Universität Basel ernannt. 1946 übernahm er den Lehrstuhl für innere Medizin und die Direktion der Medizinischen Universitätsklinik. Professor STAUB hat sich als hervorragender Forscher auf den Gebieten der Pharmakologie, der Biochemie und der experimentellen Medizin mit großem Erfolg betätigt.

† **Richard Kuhn.** Prof. Dr. RICHARD KUHN, geschäftsführender Direktor der Max-Planck-Gesellschaft und Nobelpreisträger für Chemie, ist am 31. Juli in Heidelberg im Alter von 66 Jahren gestorben. Professor KUHN, der sich besonders um die Grundlagenforschung auf den Grenzgebieten der Chemie, Biologie und Medizin verdient machte, war Ordinarius für Biochemie an der Universität Heidelberg.

Informations Informationen Notizie

ITMA 67. In den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 27. September bis 6. Oktober 1967 die 5. Internationale Textilmaschinen Ausstellung, ITMA 67, statt.

INEL 67. Ebenfalls in der Schweizer Mustermesse in Basel wird vom 14. bis 18. November 1967 die 3. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik, INEL 67, durchgeführt. Eine eingehende Übersicht über das Angebot vermittelt der Katalog, der Mitte Oktober erscheinen wird.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft. Die Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, verbunden mit einer wissenschaftlichen Vortragstagung, findet vom

30. September bis 3. Oktober 1967 in Würzburg statt. Auskunft und Anmeldung beim Organisationskomitee für die Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Koellikerstraße 2, 87 Würzburg.

Lehrgänge des VDI-Bildungswerks des Vereins Deutscher Ingenieure. Die folgenden Lehrgänge werden in nächster Zeit durchgeführt. 25. bis 29. September 1967 in Augsburg: Einführung in die Digitaltechnik. – 25. bis 30. September in Frankfurt am Main: Praktische Regelungstechnik. – 4. und 5. Oktober 1967 in Hamburg: Elektrische Elemente der Regelung und Steuerung für Verfahrenstechnik und Energieversorgung. –

5. und 6. Oktober in Hamburg: Pneumatische Elemente der Regelung und Steuerung für Verfahrenstechnik und Energieversorgung. – 9. bis 14. Oktober 1967 in Karlsruhe: Einführung in das Programmieren technischer Probleme. – 6. bis 10. November 1967 in Düsseldorf: Extrudieren von thermoplastischen Kunststoffen. – Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

Brewex 68. In Earls Court, London, findet vom 22. bis 26. April 1968 eine International Brewing, Bottling and Allied Trades Exhibition statt. Auskunft erteilt The Trades' Markets & Exhibitions Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London W.C. 1.

Mineralölwissenschaft und Kohlechemie. Die Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie veranstaltet vom 4. bis 7. Oktober 1967 in Hamburg ihre 19. Jahrestagung. Das Vortragsprogramm und die Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen bei der Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V., Steindamm 71, Hamburg 1.

8^e Salon International de la Chimie. Diese Veranstaltung findet vom 24. Mai bis 1. Juni 1968 im Palais du CNIT in Paris/Puteaux (Frankreich) statt. Gleichzeitig feiert die Société de Chimie Industrielle ihr fünfzigjähriges Bestehen. Auskunft erteilt 8^e Salon International de la Chimie, route de Saint-Cloud 80, Rueil-Malmaison 92 (France).

8th International Congress on High-Speed Photography. In Stockholm, Schweden, findet vom 23. bis 29. Juni 1968 ein Internationaler Kongreß für Kurzzeitphotographie statt. Das Programm kann bezogen werden beim Sekretariat, 8th International Congress on High-Speed Photography, Box 23, Stockholm 80 (Schweden).

Internationale Konferenz über Kristallwachstum. Die 2. International Conference on Crystal Growth findet vom 15. bis 19.

Juli 1968 an der Universität Birmingham (England) statt. Auskunft und Anmeldungen: Prof. Dr. A. D. McQUILLAN, Department of Physical Metallurgy and Materials Science, University of Birmingham, Birmingham 15 (England).

Nuclear Newsletter from Switzerland. Der Vorstand der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie hat die Herausgabe eines englischsprachigen Pressedienstes mit der Bezeichnung *Nuclear Newsletter from Switzerland* beschlossen. Dieser wird ab Herbst dieses Jahres etwa vierteljährlich erscheinen, wobei je nach Bedarf Sondernummern eingeschaltet werden. Der Inhalt des «Newsletter» wird aus Nachrichten über die wichtigsten schweizerischen Entwicklungen und Ereignisse auf den Gebieten der Atompolitik, der Kernforschung und Kerntechnik, des Atomkraftwerkbaus und der Nuklearindustrie bestehen. Der Hauptakzent soll auf den Neuigkeiten über die Tätigkeit schweizerischer Firmen und Forschungsinstitute auf dem Gebiet der Atomenergie liegen, mit dem Ziel, im Ausland die Leistungen der Schweiz in diesem Bereich publik zu machen. Die ausländischen Empfänger erhalten den «Newsletter» gratis. Schweizerische Interessenten können ihn zum Preise von Fr. 20.– pro Jahr abonnieren.

Journal of Radioanalytical Chemistry heißt eine internationale Zeitschrift, die ab Januar 1968 von der Elsevier Publishing Company, Amsterdam, und der Akademiai Kiado, Budapest, herausgegeben wird.

Du Pont Fotowerke Adox GmbH. Die Adox Fotowerke Dr. C. Schleussner GmbH, Frankfurt am Main, wird mit Wirkung vom 18. September 1967 ihren Firmennamen in Du Pont Fotowerke Adox GmbH ändern. Damit wird der Entwicklung Rechnung getragen, die sich seit der Übernahme des Unternehmens durch die E. I. Du Pont de Nemours & Co. im Jahre 1962 vollzogen hat.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH Zürich

April 25, 1967

Dr. PH. TEYSSIE (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison), *Stereospecific Polymerization of Diolefins by Monometallic Complexes of Transition Metals*

The general importance of coordination catalysis is by now widely recognized, and confirmed by spectacular achievements, such as the synthesis of *cis*-1,4 polyisoprene similar to natural rubber, the stereoelective polymerization of a racemic α -olefin, and the binding of molecular nitrogen at room temperature and normal pressure.

This type of catalysis is of the utmost importance in polymer chemistry, both for industrial and fundamental research: polymers produced by stereospecific catalysts are among the successful modern materials, and on the other hand, these polymerizations offer highly elaborated examples of stereospecific reactions.

Among these catalysts, those developed by K. ZIEGLER and G. NATTA are certainly the most versatile, and the most suitable for a more detailed study of the stereoregulation process: these studies, developed in the last ten years, have evidenced the determinant role of the transition metal in these complex bimetallic catalysts.

More recently, a new trend arose, oriented towards the study of monometallic stereospecific catalysts, namely transition metal salts and complexes: these investigations tend to establish clearer relationships between the structure of these catalysts

and that of the resulting stereoregular polymers, with the hope to gain therefrom a deeper understanding of the stereoregulated propagation process. In most cases, conjugated diolefins (like butadiene, isoprene and pentadiene-1,3) were chosen as monomers, owing to the great variety of steric and geometric isomers that they can yield.

The stereospecific polymerization of butadiene and norbornadiene by noble metal salts (Rh, Ir, Pd, Ru) in aqueous emulsion or even in homogeneous media was the first illustration of these ideas (1961-1962): the reaction is highly specific (several pure polymeric isomers were obtained), and highly competitive.

From competition studies and analytical or kinetic data, we inferred that the catalytic species was a polymer-metal-emulsifier (or anion) complex, the bonding of the chain to the metal being most probably of the π -allyl type: the monomer is repeatedly coordinated to this complex and inserted into the growing chain. The presence of several stable ligands may prevent this insertion propagation, and eventually promote a free radical type polymerization.

Unfortunately, these noble metals catalysts are expensive, usually unable to yield the pure *cis*-1,4 isomers, and remain strongly bonded to the polymers after their isolation. For these reasons, emphasis was put in many laboratories on complexes of the first transition metals row; we have particularly investigated nickel and cobalt complexes, which yield predominately the 1,4 isomers, while metals like chromium and molybdenum tend to yield the vinyl type isomers.

Most of our research work was effected with the nickel complex obtained by reaction of butadiene on bis-cycloocta-

diene-nickel (0), and characterized by WILKE as being a bis- π -allyl complex (dodeca-2,6,10,triene-1,12,diyl-nickel). It is known that this complex, inactive by itself, becomes an active catalyst for the *cis*-1,4 polymerization of butadiene in hydrocarbon solutions, when reacted with metal chlorides; since we had shown that the nature of the cation, in this chloride had usually no effect on the 1,4 stereospecificity, we investigated the action of hydrogen chloride which proved to be also a very interesting cocatalyst.

A systematic study of the influence of the anion structure, by using different protonic acids, revealed the possibility to modify the stereospecificity of the catalysts, going from the pure *cis* polymer (over 90% with the chloride) to the pure *trans* (over 98%, crystalline, with the iodide): this is not related to a steric effect, since very bulky organic anions yield catalysts favouring the synthesis of high-*cis* polymers. All these catalysts are very active and yield polymers with very low vinyl contents (circa 1%).

Again the catalytic center could be considered as being a monomer- π -allyl chain-metal-anion complex, whose geometry could be modified by the polarity of the anion present in the coordination sphere. It is interesting to point out that more polar solvents increase, in some cases up to 95%, the amount of the *trans* isomer formed (although keeping the 99% 1,4 stereospecificity).

A particularly exciting advance in this field is the recent discovery that, under the influence of an additional ligand, some of these catalysts yield «equibinary» polymers, i.e. homopolymers of a given diolefin which contain equimolecular amounts of two (and only two) of the possible geometric isomers. Up to now we have been able to isolate three of these polymers, namely the equimolecular poly (*cis* 1,4-3,4) isoprene, poly (1,2-3,4) isoprene, and poly (*cis*-1,4-*trans*-1,4) butadiene. Their formation could be accounted for by an alternating propagation scheme already proposed by COSSEE, adapted to the case of a dissymmetric complex (whose composition was proposed above).

Finally, it is worthwhile to point out that a few of those catalysts enjoy very high activities (butadiene is polymerized at room temperature within a few minutes), a very high stereospecificity (over 97% of any geometric isomer), and yield gel-free polydienes of high molecular weight (around 250.000).

It appears also that they are very suitable for mechanistic studies, owing to the numerous possibilities of controlling their stereospecificity: in this respect, one could hope that they will allow a much better understanding of the formation mechanism of stereoregular polymer chains, by an evolution similar to that encountered presently in the study of other reactions, like f.i. the homogeneous olefins hydrogenation by rhodium catalysts.

Acknowledgement. The author is deeply indebted to Dr. F. DAWANS and J. P. DURAND for their skillful collaboration.

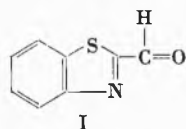
Summarized by the author

Société Chimique de Genève

Séance du 9 juin 1967

P. BAUDET, CL. OTTEN et CH. DE CARLINI (Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève), *Structure et réactivité de la benzothiazoline*

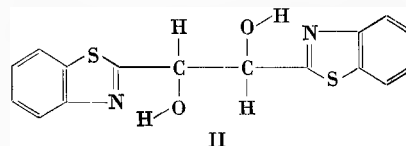
Le benzothiazol-carbonyle-2 (I)



se transforme en présence de CN^- , en milieu alcalin, en un produit $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ qui correspond à la formule de la benzothiazoline (V). Cependant, il ne présente aucune des absorp-

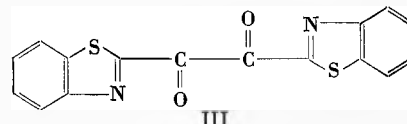
tions caractéristiques du carbonyle cétonique et de l'alcool secondaire qui devraient lui être propre.

Toutefois, par réduction, il fournit l'hydrobenzothiazoline attendu, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (II)



IR: ν (OH) 3300–3210 (large), ν (C–O) 1000–1115 (F), ν (cycle benzothiazol) 725 (F), 750 (F) cm^{-1} (nujol).

Par oxydation au brome (le perbromure de pyridine est inopérant) il conduit au benzothiazile (III), $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$

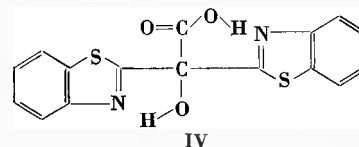


IR: ν (C=O) 1700 (F), ν (cycle benzothiazol) 730 (F), 767 (F) cm^{-1} (nujol).

L'oxydation à l'acide nitrique du produit en question aboutit à un corps qui vers 160° se transforme spontanément en benzothiazile (III). Son analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ et son spectre IR (nujol) parlent en faveur d'un dihydroxy-péroxyde.

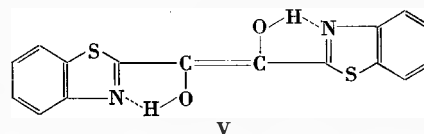
IR: ν (O–H 3240 (F), ν (C–O) 1130 (F), ν (O–O) 875 (mF), ν (cycle benzothiazol) 727 (F) et 755 (F) cm^{-1} .

Enfin, le benzothiazile se transforme en milieu alcalin en acide benzothiazilique (IV), $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



IR: ν (C–O) 1112 (F), ν (C=O) 1705 (F), ν (cycle benzothiazol) 720 (F) et 755 (F) cm^{-1} (nujol).

Toutes ces transformations démontrent que le produit fourni en milieu alcalin, en présence de CN^- , par le benzothiazol-carbonyle-2, est effectivement la benzothiazoline (V) dans laquelle la forme énol est stabilisée par résonance et par chélation.



IR: ν (C–O) 1230 (F), ν (cycle benzothiazol) 755 (F), 758 (mF), 725 (mF) et 700 (F) cm^{-1} (nujol).

Le comportement de la benzothiazoline dans du méthanol contenant 6% d'eau et une quantité équimoléculaire d'ammoniac, en présence ou en absence de CN^- , est suprenant. Dans ce milieu, en 24 h, à température ordinaire, 80% de la benzothiazoline est transformé en acide benzothiazol-carboxylique-2 et son sel d'ammonium, en benzothiazol-carboxamide-2 et en une petite quantité de benzothiazol-carboxylate de méthyle-2. Lorsque CN^- est présent, l'acide carboxylique prédomine. Nous ne pouvons déceler aucun autre composant dans le milieu de réaction. Cela revient à dire que les deux fonctions énol se sont transformées en deux fonctions carboxyliques. L'oxydation des carbones intéressés semble exclue. La ionisation des énols paraît nécessaire. On ne peut pour l'instant formuler une hypothèse de mécanisme de cette réaction inattendue, sur la base des données expérimentales.

Autoréférent

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. Juli 1967

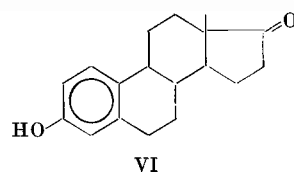
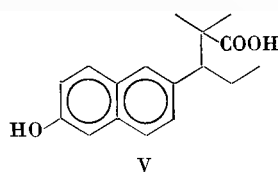
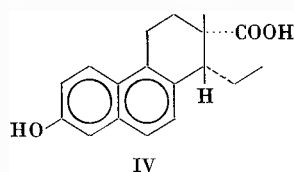
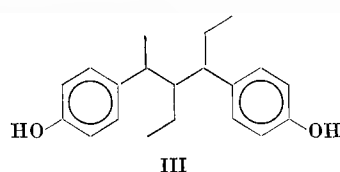
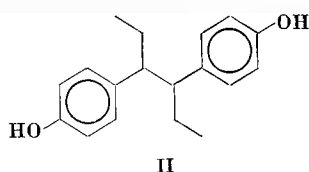
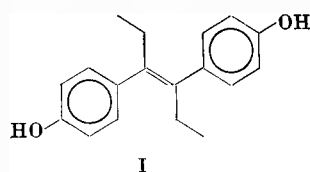
H. LAPIN (Collège de France, Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Paris), *Synthesen in der Östron- und Equilenin-Reihe*

Die östrogene Wirksamkeit ist weniger strukturspezifisch als die progestative. Von den zahlreichen synthetischen Substanzen, die am Versuchstier den Östrus auszulösen vermögen, sind einige auch klinisch für wirksam befunden worden. Den wich-

der Allenolsäure (V) soll eine der Methylgruppen den Ring C und die Äthylgruppe den Ring D symbolisieren.

Für die Herstellung der Allenolsäure (V) sind drei Synthesemethoden beschrieben, und außerdem sind zahlreiche strukturelle Variationen ausgeführt worden. Alle bisher dabei hergestellten Verbindungen erreichten jedoch die biologische Wirksamkeit von V nicht.

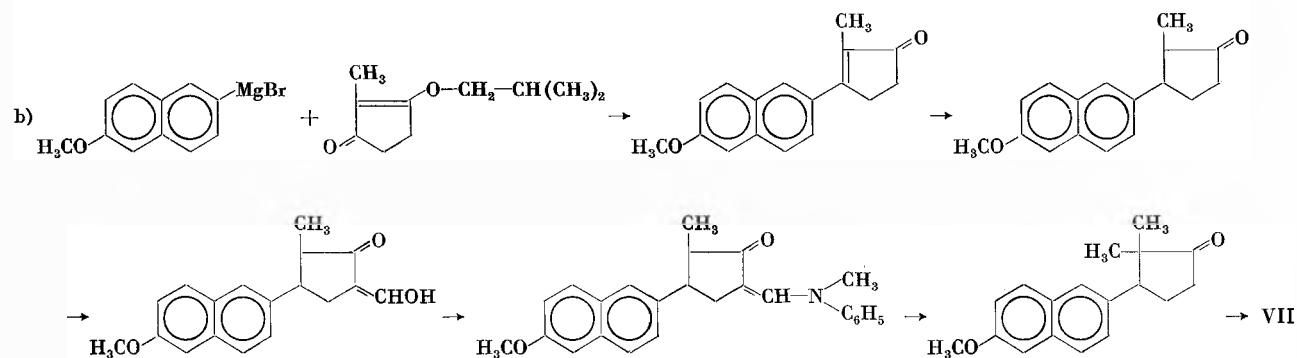
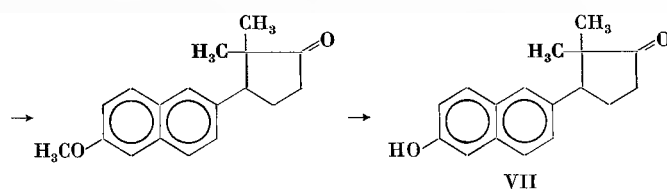
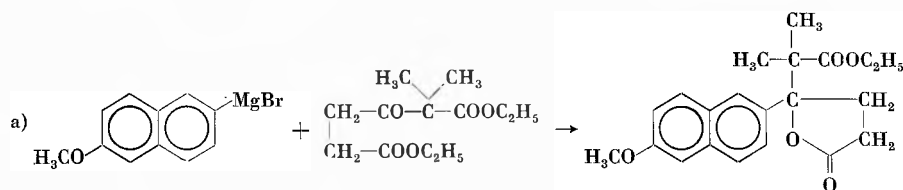
Zu diesen im Zuge der Abwandlung von V hergestellten Verbindungen gehört auch VII, dessen Struktur einem Equilenin mit geöffnetem Ring C entspricht. Für die Bereitung von VII



tigsten Vertretern davon kommen die Konstitutionen I bis V zu. Die strukturelle Ähnlichkeit von I bis V mit dem natürlichen Östron (VI) ist als Erklärung für deren Wirksamkeit versucht worden: So sollen z. B. in Stilböstrol (I) die beiden Äthylgruppen die Ringe B bzw. C des Sterinskelettes darstellen oder in

sind verschiedene Synthesemethoden ausgearbeitet worden; Beispiele dafür sind die Reaktionsfolgen a) und b).

VII zeigte im Östrus-Test nur die Hälfte der Wirksamkeit von Equilenin und war somit ohne Interesse für die klinische Praxis.



nisse ausnützen und so das große Werk vollenden, das Präsident KENNEDY begonnen hatte.

Die europäische chemische Industrie hat alles daran gesetzt, um der Kennedy-Runde zum Erfolg zu verhelfen. Die Zielsetzung einer Ausdehnung des Welthandels durch Abbau der Zölle und Handelsschranken fand ihre volle Zustimmung. Die europäische chemische Industrie hat bei den Verhandlungen der Kennedy-Runde ihre Bereitschaft, für die Erreichung dieses Ziels große eigene Opfer zu bringen, bewiesen.

Die amerikanische Delegation erwies sich als harter Verhandlungspartner und erkämpfte von den Europäern weitgehende Zugeständnisse. So mußten die europäischen Unterhändler auf ihre Forderung verzichten, das American Selling Price System (ASP) als Vorbedingung für Verhandlungen im Chemiesektor zu beseitigen. Es ist behauptet worden, die Europäer hätten diese Haltung nur deshalb eingenommen, um jegliche Zollsenkung auf dem Gebiete der Chemie im Rahmen der Kennedy-Runde zu verhindern. Die Tatsache, daß sie in diesem Punkte nachgaben, zeigt, daß von einem solchen Vorwand nicht die Rede sein kann.

Sodann verzichtete man auf europäischer Seite auf die Geltendmachung geringerer Zollsenkungen beim Vorliegen von Disparitäten.

Außerdem haben die europäischen Staaten ihre Ausnahmelisten erheblich gekürzt. So enthalten die endgültigen Negativlisten der EWG sowie jene anderer Länder nur noch wenige Total- und Teilausnahmen.

Auf der anderen Seite konnte die amerikanische Delegation ihr letztes Angebot auf Senkung ihrer Farbstoffzölle auf den immer noch sehr hohen Satz von 30% durchsetzen, während die EWG die entsprechenden Zölle auf 10% und darunter senken muß. Großbritannien hat für seine sämtlichen Farbstoffzölle sogar eine Senkung von über 50%, nämlich von 33% auf 15%, vorgenommen und ganz allgemein seine Zölle auf organischen Chemikalien um über 60% gekürzt.

Bei den Sulfonamiden gelten als Sonderregelung für den USA-Tarif Ansätze von 25, 26 und 27%, die im Vergleich zu den europäischen als sehr hoch anzusprechen sind.

Im ganzen gesehen ergibt sich somit aus den endgültig angenommenen Sätzen eine volle 50prozentige Senkung auf nahezu allen europäischen Chemieezöllen. Nach Wegfall des ASP-Systems werden die endgültigen europäischen Zölle für die meisten Positionen des Chemiesektors viel niedriger sein als die entsprechenden amerikanischen Sätze, und dies vor allem für jene Erzeugnisse, die im internationalen Handel von Bedeutung sind.

Aus allen diesen Gründen kann man sich kaum vorstellen, daß die amerikanische Industrie durch die wirtschaftlichen Ergebnisse der Kennedy-Runde im Chemiesektor geschädigt werden sollte, namentlich wenn man die Größenordnungen von Produktion und Handel mit in Betracht zieht.

Umsatzmäßig ist die amerikanische chemische Industrie beinahe doppelt so groß wie jene von Großbritannien, der Bundesrepublik, Frankreich, Italien und der Schweiz zusammen gerechnet. Die Außenhandelszahlen sind noch eindrücklicher. Die amerikanischen Chemieausfuhren nach Europa sind einschließlich der Kunststoffe viermal so hoch wie die amerikanische Einfuhr aus Europa. Bei den Benzenoiden betrug die amerikanische Einfuhr 1964, dem Basisjahr für die GATT-Verhandlungen, nur 0,17% der amerikanischen Produktion.

Die europäische chemische Industrie begrüßt die in Genf getroffene umfassende Vereinbarung trotz der weitgehenden Zugeständnisse, die sie dabei zu gewähren hatte. Die Vorteile, die sich die europäische und die amerikanische chemische Industrie gegenseitig einräumen, werden von größter, weltweiter Tragweite sein. Gerade deshalb ist die europäische chemische Industrie zutiefst überzeugt, daß durch Erfüllung der von den Vereinigten Staaten in Genf eingegangenen Verpflichtung ein für die Entwicklung der Beziehungen zwischen Amerika und Europa unerläßlicher Schritt getan werden muß.

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1967, kumulativ für Januar–Juni 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.–Juni 1967	Juni 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.–Juni 1966
Maschinen und Apparate	291 926	22,1	1 601 650	281 579	22,9	1 519 130
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	77 767	5,9	424 742	71 090	5,8	394 360
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	59 992	4,6	308 746	52 157	4,3	285 199
Diverse Fahrzeuge	10 721	0,8	46 911	5 344	0,4	43 916
Diverse Metalle	77 338	5,9	441 159	81 417	6,6	445 120
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 589	4,1	252 541	47 693	3,9	253 477
Uhren	194 478	14,7	1 010 881	174 309	14,2	924 588
Chemische Erzeugnisse	279 805	21,2	1 574 894	262 568	21,4	1 427 978
Textilien*	105 395	8,0	686 422	107 153	8,7	674 006
Erzeugnisse übriger Industrien	167 916	12,7	933 168	144 394	11,8	834 447
Total	1 319 927	100,0	7 281 114	1 227 704	100,0	6 802 221

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
* Ohne Position 5910.01

+ 7,5 %

+ 7,0 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juni 1967	Juni 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juni 1966
Maschinen und Apparate	170 286	10,7	911 747	158 966	10,8	899 780
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	70 549	4,4	410 713	71 458	4,9	383 395
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	35 253	2,2	192 069	30 016	2,1	215 245
Diverse Fahrzeuge	137 915	8,7	838 994	129 702	8,8	812 622
Diverse Metalle	166 549	10,5	958 289	164 848	11,2	957 662
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 941	3,5	363 190	76 507	5,2	295 628
Uhren	8 860	0,6	50 815	7 825	0,5	41 968
Chemische Erzeugnisse	170 485	10,7	981 166	152 293	10,4	860 618
Textilien*	133 820	8,4	873 224	116 136	7,9	751 610
Erzeugnisse übriger Industrien	640 421	40,3	3 300 220	561 833	38,2	3 081 696
Total	1 590 079	100,0	8 880 427	1 469 584	100,0	8 300 224

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 8,2 %

+ 7,0 %

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1967, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1967	Total Jan.-Juni 1967	Juni 1966	Total Jan.-Juni 1966	Juni 1967	Total Jan.-Juni 1967	Juni 1966	Total Jan.-Juni 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4049	24672	3911	21931	15575	91379	13977	83384
Organische chemische Erzeugnisse	29	89704	525552	89796	455720	49796	320788	44343	265024
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	65720	333317	50918	305492	9344	62026	8595	52888
Düngemittel	31a	78	1198	311	1832	6375	24244	6899	23613
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kette; Tinten	32	62725	332465	64688	338744	12280	70736	11602	59635
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	14605	73470	12884	61583	7102	39767	5834	36180
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	6196	33125	6241	32457	5016	26183	3870	22032
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	698	3996	590	3576	1615	9443	1463	9330
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	405	2431	207	1385	702	2879	326	2005
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	55	269	59	196	667	3387	638	3273
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	15071	128054	14586	105436	9863	55380	9732	59202
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	16009	92993	13854	77630	31381	176350	27943	152813
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4490	23352	4523	21996	20769	98604	17071	91239
Total		279805	1574894	262568	1427978	170485	981166	152293	860618

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 6,6 % + 10,3 %

+ 11,9 % + 14,0 %

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

α Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10 - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Pakistan

Im Hinblick auf die angespannte Devisenlage hat Pakistan umfassende Importrestriktionen verfügt. Diese Maßnahmen sollen vorläufig bis etwa Ende 1967 in Kraft bleiben. Keiner Einfuhrlizenz bedürfen weiterhin lediglich Waren, die für die wirtschaftliche Entwicklung und die Industrie notwendig sind. Hierunter fallen u. a. Chemikalien, Kohleteerfärbemittel, Düngemittel und Pestizide.

Inskünftig sind auch private Einfuhren von Pflanzenschutzmitteln und von Rohstoffen zu deren Herstellung vom Einfuhrzoll befreit.

Peru

Gemäß Ministerialentscheid Nr. 499-H vom 11. Mai 1967 dürfen die Zollbehörden inskünftig keine Luftfrachtsendungen mehr abfertigen, deren Konnossemente und sonstige Dokumente nicht in spanischer Sprache abgefaßt oder aber nicht von den zugehörigen spanischen Übersetzungen begleitet sind.

Singapur

Laut Bekanntmachungen der Einfuhrbehörden sind die bisherigen Beschränkungen u. a. für «Monosodium glutamate and preparations thereof» sowie «Glutamic acid» aufgehoben worden.

Malaysia

Mit Wirkung ab 15. Juni 1967 ist u. a. die Einfuhr von verschiedenen Sorten Handelsdünger sowie verschiedener Artikel

aus Kunststoff nur noch mit besonderer Lizenz der Einfuhrbehörden gestattet.

Niger

Pharmazeutische Produkte und Insektizide können, sofern sie aus den EWG-Ländern stammen, ohne Lizenz eingeführt werden.

Haiti

Auf Grund einer Regierungsverordnung vom 20. Juni 1967 ist die Stempelgebühr für die Legalisierung sämtlicher Dokumente mit Wirkung vom 1. August 1967 auf 1,20 US-\$ heraufgesetzt worden.

Mexiko

Das mexikanische Industrie- und Handelsministerium hat für folgende Waren die Einfuhrlizenzpflicht verfügt: Produkte der Laktampolymerisation der Mischpolymerisation, Äthylchlorid, Dichloräthan, Vinylchlorid, Äthylenoxyd, Acetaldehyd, Phenyl- α -Naphthylamin, Phenyl- β -Naphthylamin, Octyl-Diphenylamin, Sodasalz des Sulfatiazols.

Libyen

Transfers werden gemäß Presseberichten von der Bank of Libya erst dann genehmigt, wenn die Ware entladen und die zuständige Hafenbehörde die Entladung bescheinigt hat.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionii

Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions, Vol. II: Compounds of Germanium, Tin and Lead Including Biological Activity and Commercial Applications. 2nd Edition. Coedited by R. W. WEISS and M. DUB. XIX + 697 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. DM 98,-. – The second volume of the three-volume series on *Organometallic Compounds* has now appeared. Vol. I, covering the *Transition Metal Compounds*, was reviewed in *Chimia* 21 [1967] 270; and Vol. III on Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth is in preparation. This series represents a «Beilstein» reference source in certain areas of organometallic chemistry and is useful as such. – The present volume treats of the derivatives of germanium, tin and lead containing at least one metal-carbon bond. Complete information on the organic compounds of the three metals is presented in separate paragraphs on Synthesis, Properties, Chemical Reactions and Addition Compounds. The compounds themselves are listed in order of the organic groups linked to the central metal atom: aliphatic, aromatic, heterocyclic, unsaturated, and functionally substituted groups. However, two new entries not covered in Vol. I have been added: Biological Properties and Commercial Uses. The latter reflects the commercial interest in industrial applications of the organometallic derivatives of the tin and lead in particular. An extensive Bibliography and a list of Review Publications and Monographs complete this volume. Literature coverage extends from 1937 (see KRAUSE and v. GROSSE, *Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen*) through 1964. – The objective of this compilation is to provide a comprehensive, non-critical reference source for specific areas of organometallic compounds. The editors continue to achieve their purpose.

H. H. Zeiss

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 4. Publié par M. GRAYSON et E. J. GRIFFITH. VIII + 529 pages. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1967. Relié toile 200 s. – Ce quatrième volume de la série contient de nouveau une abondante moisson d'informations, toujours très clairement exposées avec une excellente présentation typographique. Voici les six sujets traités: *The Structure and Reactions of Cyclophosphines*: A. H. COWLEY (Department of

Chemistry, University of Texas, Austin) et R. P. PINELL (même laboratoire) passent en revue les travaux publiés sur ce sujet jusqu'en 1965. – *The Natural Occurrence of Compounds with the Carbon-Phosphorus Bond*, par LOUIS D. QUIN (Department of Chemistry, Duke University, Durham N. C.), résume ce que l'on sait depuis peu sur les dérivés organophosphorés biologiques, dont le premier représentant ne fut découvert qu'en 1959. Il s'agit essentiellement d'acides phosphoniques et de leurs dérivés, et avant tout de l'acide amino-éthylphosphonique. La bibliographie va jusqu'en 1965. – M. HALMAN (The Weizmann Institute of Science, Rehovoth) examine: *Photochemical and Radiation-Induced Reactions of Phosphorus Compounds*, sujet très vaste que l'auteur réussit à traiter en 32 pages, avec une bibliographie de 135 numéros qui souvent groupent plusieurs références sous un seul numéro, et qui va jusqu'en 1965. – La monographie *Chemistry of Phosphorus Halides*, de D. S. PAYNE (Chemistry Department, University of Glasgow, Ecosse), est une revue très complète, jusqu'en 1964, des travaux publiés sur les dérivés halogénés du phosphore – à l'exception des dérivés fluorés pour lesquels existe la monographie de SCHMUTZLER de 1965 – de plus d'un siècle (plus de 400 références). – G. E. G. MATTINGLY et O. TALIBUDEEN (Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts.) passent en revue sur 130 pages sous le titre *Progress in the Chemistry of Fertilizer and Soil Phosphorus*, nos connaissances récentes, d'un côté sur les phosphates utilisés comme engrais (préparation, constitution, structure) ainsi que sur les autres composés du P (P rouge, phosphites et phosphonitriles) dont l'effet sur les cultures a été étudié, et de l'autre sur le phosphore sous toutes ses formes (minérales et organiques) dans les sols. La bibliographie va jusqu'en 1964 (415 numéros). – On doit à EKKEHARD FLUCK (Universität Heidelberg) la contribution la plus importante comme volume (190 pages), consacrée à *Phosphorus-Nitrogen Chemistry*. En effet, on connaît maintenant un nombre très élevé de types de composés avec une ou des liaisons directes P-N, qui – à l'exception des phosphonitriles – sont tous passés en revue (bibliographie jusqu'en 1965). – Ce très utile volume se termine par les tables habituelles, la table cumulative des matières s'étendant de nouveau aux quatre volumes parus dans cette série.

E. Cherbuliez

Introduction to Polymer Chemistry. Von D. MARGERISON und. G.C. EAST. XIV + 294 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 35 s. – Kurzgefaßte Einführungen in die Polymerchemie sind auch heute noch selten, und das Erscheinen eines neuen Buches wird daher jeder Dozent dieses Gebietes zunächst begrüßen. Das vorliegende Buch besteht aus einer Einleitung von etwa 40 Seiten, in der vor allen Dingen die chemische und physikalische Struktur von Makromolekülen besprochen wird, und vier weiteren Kapiteln über Molekulargewichtsbestimmungen (etwa 80 Seiten), Polykondensationen (32 Seiten), Radikalpolymerisationen (87 Seiten) und ionischen Polymerisationen (45 Seiten). Aus dieser Aufzählung geht bereits hervor, daß das Buch stark physikalisch-chemisch ausgerichtet ist. Die Chemie kommt nach Ansicht des Referenten für eine Einführung in dieses Gebiet etwas zu kurz. Abgesehen von der gar zu geringen Zahl von chemischen Prozessen und Verbindungen fehlen z.B. Hinweise auf natürliche Polymere und auf Reaktionen an Makromolekülen gänzlich. Bei aller Wichtigkeit von Molekulargewichtsbestimmungen erscheint es auch nicht vertretbar, 33 von insgesamt 290 Seiten der Lichtstreuung zu widmen. Gut ist dagegen, daß viele numerische Beispiele gebracht werden, da dem Studenten die quantitative Erfassung der Phänomene erfahrungsgemäß Schwierigkeiten bereitet. Im großen und ganzen hat man den Eindruck, daß das Buch nicht ausgereift ist. Es ist z.B. pädagogisch nicht sinnvoll, das Phänomen der «ceiling temperature» bei der Polymerisation ausgerechnet bei den radikalischen Prozessen zu behandeln, da einerseits die Lage des Polymerisationsgleichgewichtes unabhängig vom Mechanismus ist und andererseits das Polymerisationsgleichgewicht gerade bei Radikalpolymerisationen wegen der auftretenden Abbruchreaktionen schwierig zu beobachten ist. Statt «Konfiguration» müßte es übrigens im chemischen Sprachgebrauch «Konformation» heißen (S. 14). Bei der Besprechung der Bruttokonformation (S. 22 ff.) hätte die Faltungsmizelle erwähnt werden müssen. Als Einführung in die Polymerchemie ist das Buch nach Ansicht des Referenten nur dann brauchbar, wenn gleichzeitig eine Einführungsverlesung mehr chemischen Inhaltes gehalten wird. Dem Gebiet angemessener wäre jedoch eine integrierte Darstellung chemischer, physikalisch-chemischer, physikalischer und technischer Gesichtspunkte. H.-G. Elias

Beiträge zur Licht- und Elektronenmikroskopie. Herausgegeben von der Firma Carl Zeiß, Oberkochen. 144 Seiten. Verlag Leben im Bild, Aalen/Stuttgart 1967. Gebunden DM 28,-. – Der vorliegende Sammelband umfaßt 27 Aufsätze verschiedenster Autoren, die vor allem die Anwendungsmöglichkeiten von Licht- und Elektronenmikroskopie zum Gegenstand haben. Eröffnet wird der Band von einem Aufsatz des verantwortlichen Herausgebers, Professor HARALD VOLKMAN, «Zum 150. Geburtstag des Gründers der Zeiß-Werke». Der Aufsatz ist anscheinend aus einer Rede anlässlich der Zeiß-Gedenkfeier im Deutschen Museum (München) hervorgegangen und liegt in erweiterter Form als Heft 2 der «Abhandlungen und Berichte» dieses Museums vor. Der zweite Aufsatz über das Zeiß-Werk von GERHARD KÜHN vertritt den Alleinvertretungsanspruch des Oberkochener Werks mit einer Ausschließlichkeit, die nach den vorliegenden Entscheidungen z.B. des Britischen Oberhauses und des Schweizerischen Bundesgerichts gegenüber dem VEB Carl Zeiß (Jena) kaum mehr aufrechterhalten werden kann. – Der rein wissenschaftliche Teil des Bandes zeugt von dem hohen Stand der heutigen Mikroskopie; zahlreiche bestaunswürdige Fachleute illustrieren medizinische, biologische, paläontologische, metallographische und andere Anwendungen. Besonderes Interesse dürfte der Aufsatz von HARALD NEUER über «Mengenanalyse mit dem Mikroskop» beanspruchen, da bekanntlich die quantitativen Auswertverfahren rapid an Bedeutung gewinnen. Ein weiterer Aufsatz befaßt sich mit der Anwendung von Lasern für die Werkstoffbearbeitung. – Druck und Ausstattung dieses Bandes sind mehrheitlich ausgezeichnet. Die Abbildungen sind meist farbig; zu einem kleinen Teil ist allerdings der Farbraster merklich verschoben. Der Preis ist der kostspieligen Aufmachung angemessen. R. Giovanoli

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Edité par F.D. SNELL et C.L. HILTON. Interscience, a division of Wiley, New York/London/Sydney 1967. Vol. 2: *General Techniques F-O*. XII + 769 pages. Relié 340 s. (260 s.); Vol. 3: *General Techniques P-Z*. Index to Volumes 1-3. XII + 845 pages. Relié 340 s. (260 s.). – Les deux derniers volumes de cet ouvrage viennent de paraître, avec les mêmes qualités et défauts. Un nombre considérable de photos d'appareils qui seront vite démodés, s'ils ne le sont déjà. Par contre, le fait que les diverses matières sont classées par ordre alphabétique, permet de trouver rapidement les renseignements désirés. Chaque sujet est traité en quelques pages et le plus souvent de façon claire

et concise. Les auteurs s'attachent davantage à la description de l'appareil, au mode d'emploi et aux applications qu'aux bases théoriques et c'est bien la raison d'être de cet ouvrage. Citons quelques chapitres pris au hasard: parmi les 31 du volume 2 et les 34 du volume 3: fluorimétrie et phosphorimétrie, analyse des gaz, chaleur de fusion, micro et macroanalyse, activité optique, chromatographie sur papier, équilibre des phases et son application analytique, échantillonnage et préparation des échantillons, séparation par diffusion, solubilité, analyse thermogravimétrique, spectrophotométrie, UV dans le vide, viscosité, mesure de volume; analyse par rayons X, etc. A la fin du volume 3, un index alphabétique de l'ensemble de l'ouvrage. – Il est évident que chaque matière est traitée dans les grandes lignes, il ne peut en être autrement. En général, les auteurs ont retenu l'essentiel et ce n'est pas aisé. – A la fin de chaque chapitre, un index bibliographique donne, d'une part, les références des ouvrages généraux, et d'autre part, quelques références spécifiques. Il est ainsi facile de compléter sa documentation. Des dessins, graphiques et croquis très nombreux illustrent le texte; la présentation est parfaite.

D. Monnier

The Chemistry of Organic Film-Formers. Von D.H. SOLOMON. 336 Seiten, Autoren-, Patent- und Stichwortverzeichnis. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1967. Gebunden 120 \$. – Mit diesem Werk ist der Verfasser einem langgehegten Wunsch der Makromolekularchemiker, insbesondere jener der Filmherstellung, entgegengekommen: Dem Wunsch nach einer mit Literaturhinweisen versehenen Übersicht über die Voraussetzungen und den Chemismus der Bildung organischer synthetischer Filme. Aus berufener Feder werden zusammengefaßt: Grundbegriffe der Polymerchemie: Chemismus der Öle und Fette samt einigen Modifikationen; Aufbau und Wirkungsweise der Kunstharze: Alkyde, Epoxyde, Polyurethane, Acrylate, wasser- verdünnbare Polymersysteme, natürliche und synthetische Kautschuke, Silicone. Das mit chemischen Formeln reich durchsetzte Buch gliedert sich in einen größeren theoretischen Teil und einen kürzeren praktischen Teil mit je einem Herstellungs- und Anwendungshinweis für die im theoretischen Teil erläuterten Kunstharze. Die sehr straffe Fassung des theoretischen Teiles führt dazu, daß auch Reaktionen erwähnt werden, über die man gerne noch Näheres gelesen hätte: So wäre es interessant, zu erfahren, wie man sich die katalytische Wirkung des auf S. 189 erwähnten Tri-Dimethyl-Aminomethyl-Phenoles bei der Umsetzung von sieben Epoxygruppen je N-Atom vorzustellen hat. – Es ist selbstverständlich, daß, wenn ein Riesengebiet wie dasjenige der Kunststoffe in einem Buche von 336 Seiten zusammengefaßt wird, eine Konzentration auf wenige Gesichtspunkte erfolgen muß. Die Beschreibung des Chemismus der Filmbildner erstreckt sich daher vor allem auf die kunststoffinternen filmbildenden Vernetzungen. Fragen wie Wechselwirkung Filmbildner/Unterlage, Wirkung noch vorhandener unverbrauchter funktioneller Gruppen des Polymermoleküles werden nicht berührt. Trotz alledem gibt das Buch eine hochwillkommene Übersicht über verschiedenste Filmbildner, eine Übersicht, die dem aufmerksamen Leser manch wertvolle Anregung geben kann. Bei den wenigen mathematischen Formeln würde eine Definierung der verwendeten Symbole in der Nähe der Formel, oder gesammelt dem Buche vorangestellt, begrüßt.

K.M. Oesterle

Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. Von G. WAGNER, unter Mitarbeit von H. KÜHMSTEDT. 669 Seiten. Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1966. Gebunden MDN 59,80. – Der Autor setzt grundlegende Kenntnisse der allgemeinen anorganischen und organischen Chemie weitgehend voraus. So ist es ihm möglich, das Arzneimittel in den Vordergrund zu stellen. Das Buch gibt einen Überblick über den für die moderne Therapie wichtigen Arzneischatz und erwähnt auch Stoffe, die heute nicht mehr verwendet werden, zu ihrer Zeit aber der Therapie Fortschritte ermöglicht haben. Es gliedert sich in einen allgemeinen I. und in einen speziellen II. Teil. Der allgemeine Teil besteht aus einem analytischen, einem anorganisch-chemischen und einem organisch-chemischen Kapitel. Im 1. Kapitel, das 28 Seiten umfaßt, werden auf kürzestem Raume Methoden zur Identifizierung, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln skizziert, wobei vor allem auf das DAB 7 (DDR) eingegangen wird. Im anorganischen 2. Kapitel werden pharmazeutisch wichtige Verbindungen nach dem Periodensystem behandelt. Breiteren Raum nimmt das organisch-chemische 3. Kapitel ein, entsprechend der größeren Bedeutung der organischen Chemie als Grundlage der pharmazeutischen Chemie. Hier verwendet der Verfasser die Gliederung nach dem Kohlenstoffgerüst und den funktionellen Gruppen. In diesem Kapitel werden pharmazeutisch wichtige Stoffe besprochen, deren Einordnung in den darauffolgenden speziellen II. Teil gewisse Schwierigkeiten bereitet. In diesem speziellen Teil wird, nach pharmakologi-

schen Gesichtspunkten geordnet, der größte Anteil von Arzneimitteln organisch-chemischer Natur beschrieben (z. B. Sympathikomimetika, Sympathikolytika, Lokalanästhetika, Psychopharmaka, Diuretika, Antibiotika, Vitamine, Hormone, Enzyme usw.). Benannt werden die Arzneimittel weitgehend nach den von der WHO (World Health Organization) empfohlenen Kurzbezeichnungen. Bei den Spezialitätennamen finden wir vor allem Präparate der pharmazeutischen Industrie der DDR. Wertvoll sind die Abschnitte über Analytik, die den einzelnen chemischen Gruppen angefügt sind. Dank einem Sachwortverzeichnis von 29 Seiten (zweispaltig) und zahlreichen Tabellen wird das Lehrbuch von WAGNER dem Studenten der Pharmazie sowie dem Apotheker oder Chemiker in der Praxis auch als Nachschlagewerk willkommen sein.

N. Tüller

Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik. Konstruktion, Berechnung und Herstellung. Von H. BUCHTER. XXIV + 672 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-. – Dieses neue Werk befaßt sich in einem ersten Teil ausführlich mit den verschiedenen Spannungstheorien und Festigkeitshypothesen sowie den Berechnungsmethoden von Hochdruckbehältern. Die nachfolgenden grundsätzlichen Betrachtungen über Konstruktion von Hochdruckapparaten für Betrieb und Laboratorium, über Zubehörteile von Hochdruckanlagen, wie Rohre, Ventile, sowie über Kompressoren und Pumpen geben einen generellen Überblick über die verschiedenen prinzipiellen konstruktiven Möglichkeiten. Ein spezielles Kapitel ist dem oft schwierigsten Faktor der Dichtungen gewidmet. Mit der Behandlung der Hochtemperaturwerkstoffe hoher Festigkeit bildet dieses Buch im gesamten eine wertvolle Stütze für den Konstrukteur wie auch den Betriebsingenieur von chemischen Hochdruckanlagen.

P. Guyer

Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials, Vol. II B: *Interaction and Metals*. Herausgegeben von G. T. RADO und H. SUHL. XIV + 428 Seiten. Academic Press, New York/London 1966. Gebunden 128 s. – Das fünfbandige Gesamtwerk gibt eine kompakte, theoretisch orientierte Gesamtschau magnetisch geordneter Systeme. Der vorliegende Teilband II B enthält vier Arbeiten: C. HERRING, «Direct Exchange between Well-Separated Atoms» (181 Seiten); M. A. JENSEN und H. SUHL, «Magnetism and Superconductivity» (32 Seiten); T. KASUYA, «S-d and s-f Interaction and Rare Earth Metals» (80 Seiten), und A. ARROTT, «Antiferromagnetism in Metals» (122 Seiten). – Den Spezialisten braucht dieses Buch nicht mehr empfohlen zu werden – die kompetente und hervorragende Darstellung hat das Gesamtwerk bereits berühmt gemacht. Es sei aber noch speziell vermerkt, daß der Artikel von HERRING über Austauscheffekte und Spin-Hamilton-Operatoren durchaus nicht auf Festkörperprobleme beschränkt ist und für den theoretischen Chemiker von besonderem Interesse ist. – Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich und sein Preis vernünftig. Das Buch kann sowohl zum Studium als auch als Referenzwerk wärmstens empfohlen werden.

H. Primas

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band V. Herausgegeben von W. FÖRST. 280 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 38,-. – Dieser V. Band gehört zur Sammlung der Übersichtsreferate über organische Synthesemethoden, die in zwangloser Reihenfolge in der *Angewandten Chemie* publiziert werden. Jedes Syntheselabor ist auf solche zusammenfassende Darstellungen präparativer Methoden angewiesen; dies ist einer der Gründe für die weite Verbreitung, welche dieses Sammelwerk gefunden hat. Der V. Band bringt Übersichten der folgenden Reaktionstypen: Phosphinalkylene (Trialkylalkylenphosphorane); hiezu gehört auch die Wittig-Reaktion, die den Ausgangspunkt dieser Reaktionsserie gebildet hat. Die Anwendung dieser Reaktion für die Synthese natürlich vorkommender ungesättigter Fettsäuren wird in einem gesonderten, von L. D. BERGELSON und M. M. SCHEMJAKIN verfaßten Abschnitt behandelt. Ein dritter, von H. A. STAAB und W. ROHR stammender Abschnitt beschreibt die Anwendung der von STAAB und ANDERSON in die präparative Chemie eingeführten Azolide. Die synthetischen Möglichkeiten mit N-Sulfinyl-Verbindungen («Thionylaniline») als Ausgangsmaterialien beschreiben KRESZE und WUCHERPFENNIG. Die Chemie des s-Triazines, die Herstellung dessen Derivate und deren mannigfaltigen Umwandlungsmöglichkeiten werden von CH. GRUNDMANN referiert. L. BIRKOFER und Mitarbeiter haben in den letzten Jahren die Verwendung des Trimethylsilyl-Restes als Schutzgruppe und als Abgangsgruppe bei Substitutionsreaktionen untersucht; die Zusammenstellung der Resultate wird jeder präparative Chemiker gerne und mit Nutzen zu Rate ziehen. Den Schluß des Bandes bildet ein Referat von M. SCHLOSSER über verschiedene Metallierungsmethoden.

O. Schindler

Electron Spin Resonance. Von C. P. POOLE. XXVIII + 922 Seiten. Interscience/Wiley, New York 1967. Gebunden 240 s. – Die Arbeiten über die paramagnetische Elektronenresonanz entwickeln sich so schnell und in so unterschiedlichen Richtungen, daß die Darlegung aller bisherigen Erkenntnisse auf diesem Gebiet in einem einzigen Werk ernsthafte Schwierigkeiten bereitet. – Das vorliegende Buch enthält eine ausgezeichnete Zusammenstellung des experimentellen Teils der Elektronenresonanz, wobei aber auch die theoretischen Grundlagen leicht verständlich dargelegt sind. In den ersten fünf Kapiteln des aus 21 Kapiteln bestehenden Buches werden die physikalischen Tatsachen und die Mikrowellentechnik beschrieben. Die sieben nächsten Kapitel zeigen den Aufbau eines ESR-Spektrometers, man findet dabei u. a. interessante Angaben über die Magnetfeldmodulation. Es folgt die Besprechung der Spektrometersysteme, mit der Technik der Hoch- und Tieftemperaturexperimente, der Vakuum- und Bestrahlungsprobleme, den elektrolytischen, polarographischen und weiteren Anwendungen. Weitere Kapitel enthalten Theorie und technische Information über Relaxationszeit, Linienform und Doppelresonanz. Im letzten Kapitel und im Anhang sind eine Zusammenfassung über die spektroskopischen Operationen und eine Formelsammlung zusammengestellt. – Das Buch enthält eine große Anzahl von Diagrammen und Tabellen, sowie nach den einzelnen Kapiteln und am Schluß eine bemerkenswert große Literaturzusammenstellung. Im Gegensatz zum verwandten Gebiet der Kernresonanz hat es bisher bei der Elektronenresonanz an solchen Büchern merklich gefehlt. Darum wird dieses Buch jedem auf diesem Gebiet Arbeitenden sehr willkommen und eine große Hilfe sein.

Z. Haniotis

Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Von J. M. THOMAS und W. J. THOMAS. X + 544 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 120 s. – Im vorliegenden Buch wird in recht umfassender Weise über die Grundprinzipien der heterogenen Katalyse berichtet. Neben der Behandlung einer Vielzahl unterschiedlicher Theorien, die dazu beitragen, das Wesen der Katalyse besser zu verstehen, wird auch der Weg aufgezeigt, wie experimentelle Daten erhalten werden, und zwar in reaktionsmechanistischer wie auch in reaktionstechnischer Hinsicht. Die Autoren gliedern ihr Werk in neun Abschnitte. Nach einer kurzen Einführung werden im Kapitel 2 die verschiedenen Typen von Adsorptionsisothermen im Zusammenhang mit dem katalytischen Geschehen besprochen. Kapitel 3 befaßt sich mit der Herstellung von Oberflächen sowie deren Ausmessung. Zusätzlich finden auch Methoden Erwähnung, die das direkte Studium der Struktur des Katalysators oder aber des adsorbierten Zwischenproduktes ermöglichen. Dann wird in Kapitel 4 näher auf die Geometrie der Poren eingegangen, während in den nächsten zwei Abschnitten mehr die rein theoretischen Aspekte als solche bzw. aufgrund von Beispielen besprochen werden. Die Dynamik der selektiven und polyfunktionellen Katalyse wird in Kapitel 7 behandelt, wobei alsdann die in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Konzepte an einer Reihe typischer Beispiele illustriert werden. Unter Berücksichtigung von Stoff- und Wärmetransport wie auch von Porendiffusionsvorgängen wird abschließend in Kapitel 9 auf die Berechnung katalytischer Reaktoren unter adiabatischen und isothermen Bedingungen eingetreten und der Optimierung besondere Beachtung geschenkt. – Dem Studenten höherer Semester wie auch dem jungen Wissenschaftler ist mit dem vorliegenden Werk ein sehr schätzenswerter Leitfaden in die Hand gegeben, der ihm Anregungen in theoretischer wie auch in experimenteller Hinsicht vermittelt.

G. Gut

More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry. Von A. J. BAKER, T. CAIRNS, G. E. EGLINTON und F. J. PRESTON. *Spectroscopy in Education*, Vol. 4. Verlag Heyden, London 1967. Broschiert \$ 4.00. – Der vorliegende 4. Band der Serie «Spectroscopy in Education» enthält 60 spektroskopische Probleme aus den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie. Dabei soll auf Grund der wiedergegebenen Massen-, Infrarot-, Kernresonanz- und Elektronenspektren jeweils die Struktur der untersuchten Substanz ermittelt werden. Gegenüber dem vor drei Jahren erschienenen Band 1, der die erste Reihe spektroskopischer Probleme enthielt, sind hier neu auch die Massenspektren beigelegt worden. Damit liegt nun eine zeitgemäße Spektrensammlung vor, um so mehr, als die Registrierung der Spektren sehr sorgfältig erfolgte und die Präsentation auch höheren Ansprüchen genügt. Die Massenspektren sind graphisch wiedergegeben, was die Übersicht für den Anfänger erleichtert. Bezüglich der Kernresonanzspektren sind keine Vorbehalte zu machen, hingegen sind die Infrarotspektren graphisch nicht ganz befriedigend. Die Elektronenspektren sind oft mehrmals unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen, was wertvolle zusätzliche Information liefert. Genaue Angaben der Auf-

nahmebedingungen und eventuelle weitere Informationen ergänzen jeweils die Probleme. Da das Buch keinerlei Anleitung oder Tabellenmaterial enthält, müssen zur Lösung der Probleme jene spektroskopischen Grundkenntnisse vorausgesetzt werden, die heute zum Rüstzeug jedes organischen Chemikers gehören sollten. Das Buch eignet sich vorzüglich, um die Interpretation von Spektren zu üben. Es kann deshalb einerseits dem Studenten wie dem Praktiker der Industrie zur Übung empfohlen werden, andererseits können die wiedergegebenen Spektren als Referenzsammlung dienen. *J. Völlmin*

Chemical Analysis of Radioactive Materials. Von A.K. LAVRUKHINA, T.V. MALYSHEVA und F.I. PAVLOTSKAYA. 386 Seiten. Iliffe, London 1967. Gebunden 50 s. – Das aus dem Russischen übersetzte Buch, dessen englischer Titel wohl zutreffender «Radiochemical Analysis» lauten sollte, behandelt in einem ersten Kapitel den chemischen Zustand und das Verhalten von Radionukliden in Lösung. Die zwei folgenden Kapitel sind der Theorie und den Prinzipien der radiochemischen Analyse gewidmet, während in den beiden letzten Abschnitten von den Autoren ausgetestete radiochemische Analysemethoden beschrieben werden. Von etwelcher praktischer Bedeutung dürften sich vor allem die zur Auftrennung von komplexen radioaktiven Stoffgemischen angegebenen Analysenschemata erweisen. Etwas fragwürdiger scheint die von den Autoren getroffene Auswahl radiochemischer Analysemethoden zu sein, da, wohl aus Platzgründen, nur einzelne Spezialfälle behandelt werden, so daß für die meisten praktischen Belange doch auf umfangreichere Quellen zurückgegriffen werden muß. Dieser Mangel an Vollständigkeit wird allerdings weitgehend ausgemerzt durch sehr zahlreiche Literaturhinweise, die auch weniger bekannte russische Publikationen enthalten. Das Buch kann als Einführung in die Radiochemie empfohlen werden.

H.R. von Gunten

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6: *Enzymes to Finishing*. Herausgegeben von H.F. MARK, N.G. GAYLORD und N.M. BIKALES. XIV + 818 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London, 1957. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s). – Der vorliegende sechste Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* behandelt eine Reihe von sehr wichtigen Stichworten, beginnend mit «Enzymes» bis «Finishing». Die einzelnen Kapitel werden dabei von 41 namhaften Fachleuten aus Wissenschaft und Industrie behandelt. – Von den einzelnen Titeln sind besonders die Epoxidation und die 1,2-Epoxidpolymeren, die Äthylenpolymerisate und vor allem die Faserstoffe zu erwähnen. Letztere nehmen über 200 Seiten vom Gesamtumfang (818 Seiten) ein. Das Gebiet der Filme ist etwas kurz auf 30 Seiten behandelt. Bei der Äthylenpolymerisation ist die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln mittels radikalischen Initiatoren nicht erwähnt, die in Deutschland technisch ausgeführt wurde und zu einem Handelsprodukt (Lupolen N) geführt hat (*Makromol. Chem.* [1949] 240). Der Reaktionsmechanismus für die Äthylenpolymerisation und die verschiedenen Polymerisationsmethoden sind sehr klar und verständlich beschrieben, ebenso die praktischen Anwendungen und Prüfverfahren. – Das Kapitel über Gewebebeschichtung ist wegen seiner kurzen, aber prägnanten Fassung erwähnenswert. Die ausführliche Darstellung der Faserstoffe umfaßt neben statistischen Angaben und allgemeinen Bemerkungen über Fasereigenschaften und -struktur alle faserbildenden Polymeren, die vegetabilischen und tierischen Fasern und besonders die vollsynthetischen Fasern vom Typ der Polyamide, der Polyester und des Acrylnitrils. – Ein besonderes Kapitel ist den Polyolefinfasern und den hochelastischen Spandexfasern gewidmet, die nach Herstellung, Struktur und Eigenschaften genau beschrieben werden. Ferner werden die Faseranalyse sowohl der anorganischen wie der organischen Fasern und die Faserverarbeitung für die Herstellung der glasfaserverstärkten Polyester behandelt. – Der vorliegende neue Band bringt dem Leser, wie die früheren Bände, eine Reihe von wertvollen Hinweisen und Anregungen. Die Ausstattung des Werkes bezüglich Druck und Illustrationen ist vorzüglich. Der sechste Band reiht sich würdig an die bisher erschienenen an und wird jeder Fachbibliothek zur Zierde gereichen.

H. Hopff

Absorptionsspektalanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Von J. DERKOSCH. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 5. XII + 427 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden Fr. 65.55. – Das vorliegende Buch behandelt die Spektroskopie im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich konsequent vom Blickpunkt des Analytikers aus. Dementsprechend wird den anwendungstechnischen und apparativen Belangen besonders viel Platz eingeräumt. Auch die Meßtechnik und die verschiedenen Fehlerquellen werden in angemessener Weise diskutiert. Da das Buch dem Leser ermöglichen soll, selbstän-

dig die optimalen Methoden zur Lösung seiner Probleme zu finden und die Resultate kritisch zu werten, sind nur die unerläßlichen theoretischen Grundlagen berücksichtigt worden. Dazu hilft auch das nicht sehr umfangreiche, aber vorzüglich ausgewählte Angaben enthaltende Literaturverzeichnis. Von besonderem Wert erscheint das Kapitel über die heute handelsüblichen Spektrometer, das vor dem Ankauf eines Absorptionsspektrometers unbedingt konsultiert werden sollte. Der rasche technische Fortschritt auf dem Gebiet der Elektronik wird es allerdings mit sich bringen, daß dieser Teil des Buches relativ rasch veraltet. Das Buch gibt dem Anfänger eine vorzügliche Einführung in die Praxis der Methoden, und auch dem Praktiker kann es als Nachschlagewerk wärmstens empfohlen werden.

J. T. Clerc

Infrared Spectra of Adsorbed Species. Von L.H. LITTLE, unter Mitarbeit von A.V. KISELEV und V.I. LYGIN. XII + 428 Seiten. Academic Press, London/New York 1966. Gebunden \$ 16.00. – Die vorliegende Monographie bietet einen zusammenfassenden Überblick über die Anwendungen und Ergebnisse der Infrarotspektroskopie bei der Untersuchung und Charakterisierung von festen Oberflächen und daran adsorbierten Gasen. Dank der Mitarbeit von KISELEV und LYGIN werden auch russische Arbeiten, die nicht leicht zugänglich sind, eingehend referiert. – Am Anfang des Buches findet sich eine ausführliche Zusammenstellung der verschiedenen experimentellen Methoden. Die folgenden Kapitel enthalten eine Sammlung der Untersuchungsergebnisse einiger häufig untersuchter und praktisch wichtiger Systeme: CO an Metallen und Oxiden, Kohlenwasserstoffe an Metallen und Oxiden, Verhalten oberflächlicher OH-Gruppen an oxidischen Katalysatoren, adsorbierte Moleküle an Zeolithen. – Die Resultate der einschlägigen Arbeiten sind in dieser Monographie zusammengetragen, wobei im allgemeinen auf eine kritische Stellungnahme bezüglich der Interpretation, z.B. Aufstellung von Reaktionsmechanismen, verzichtet wird. – Dem Chemiker, der sich für dieses Spezialgebiet interessiert, wird das Buch von LITTLE sicher willkommen sein.

A. Ludi

Gewerbliche und industrielle Abwässer. Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung. Von F. SIERP. 3., neubearbeitete Auflage. XII + 724 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 88,-. – Unter Beibehaltung der Gliederung und Ausstattung des Buches (vgl. Rezension der 2. Auflage in *Chimia* 13 [1959] 377) wurden in der 3. Auflage Ergänzungen über den neuesten Stand der Reinigungstechnik aufgenommen und überholte Abschnitte weggelassen. Auch die neue Fassung vermittelt dem Leser einen sehr guten Überblick über die Reinigungsverfahren für gewerbliche und industrielle Abwässer. Da ferner in den einleitenden Kapiteln die wesentlichen mit dem Schutz der Gewässer zusammenhängenden Probleme dargestellt werden, insbesondere die rechtlichen Grundlagen, Wirkungen bei Abwassereinleitungen in Kanalisationen, Kläranlagen und Gewässer sowie die Durchführung von Kontrolluntersuchungen, wird das Buch zum Nachschlagewerk sowohl für die Fachleute als auch für Chemiker und Ingenieure von Industriebetrieben, die ihre Pflicht der Gewässerreinigung zu erfüllen haben.

F. Zehender

Mathematical Modelling in Chemical Engineering. Von R.G.E. FRANKS. X + 285 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 88 s. – Dieses Buch wendet sich an Chemiker und Chemiestudenten, welche mit den Elementen der Differential- und Integralrechnung vertraut sind. Ihnen wird anhand zahlreicher Beispiele gezeigt, wie man schwierige, für die Chemie besonders wichtige mathematische Gleichungen oder Gleichungssysteme analysiert und in einfache Bestandteile zerlegt und somit ihre Behandlung durch Rechenautomaten ermöglicht. – Den Ausgangspunkt der einzelnen Kapitel bildet jeweils ein typisches Problem aus der Chemie, das dann zu Gleichungen von zunehmender Komplexität führt, von den gewöhnlichen linearen bis zu sehr schwierigen partiellen Differentialgleichungen. Auf die nur in wenigen Idealfällen vorhandenen analytischen Lösungen und auf die nur den Spezialisten interessierenden Einzelheiten der Programmierung wird bewußt verzichtet. Dies erlaubt eine eingehende Besprechung der sehr konsequent geführten Analyse der Probleme; der Akzent liegt eindeutig auf einer allgemeingültigen Arbeitsmethode und auf einem den natürlichen Vorgängen entsprechenden Vorgehen, welches auch eine rasche Konvergenz des Rechenprozesses sichert. Der Text wird durch sinnvolle Übungsaufgaben und durch detaillierte Literaturangaben ergänzt. – Hauptmerkmal des Buches ist seine klare und einfache Konzeption sowie seine allgemeinverständliche Symbolik. Obwohl es in erster Linie den Chemikern von großem Nutzen sein sollte, kann man es auch anderen Naturwissenschaftlern empfehlen, die mit ähnlichen mathematischen Schwierigkeiten konfrontiert werden.

H. Carnal

Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Von W. SIMON und T. CLERC. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 7. 196 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 39,-. – Die Verfasser stellen im Vorwort zu Recht fest, daß die Schlagkraft der spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung in ihrer kombinierten Anwendung liege. Sie haben es deshalb unternommen, in einem Tabellenwerk, ergänzt durch 50 Übungsbeispiele in einem separaten Bändchen, in gedrängter, aber übersichtlicher Form Tabellen zur Interpretation von Infrarot-, Ultraviolett-, Kernspinresonanz- und Massenspektren organischer Verbindungen zusammenzustellen. In der ersten Hälfte sind diese Tabellen nach Verbindungstypen geordnet. Die zweite Hälfte nehmen ergänzende Tabellen zu diesen vier spektroskopischen Methoden ein. Durch häufige Bezugnahme auf die Tabellen untereinander wird deren Wert noch wesentlich erhöht. – Die zweiteilung dieses Buches führt dazu, daß es nicht als Lehrbuch im üblichen Sinn angesprochen werden kann. Ein seriöses Durcharbeiten der Übungsbeispiele wird jedoch den gewünschten Erfolg zeitigen. Von besonderem Wert ist es aber als zeitsparendes Nachschlagewerk, zu dem bestimmt jeder organische Chemiker mit der allerdings noch gar nicht überall selbstverständlichen spektroskopischen Vorbildung gerne greift, wenn er seine Spektren enträtseln will. Literaturhinweise auf Standardwerke helfen dem Anfänger, Schwierigkeiten zu überwinden. – Das Buch ist sorgfältig redigiert. In einer späteren Auflage würde mit Vorteil auch eine Umrechnungstabelle von nm bzw. μ auf cm^{-1} und umgekehrt aufgenommen. Eine separate Herausgabe des rund 100 Seiten umfassenden Tabellenwerkes bei entsprechend reduziertem Preis würde sicher einem allgemeinen Wunsch entgegenkommen.

R. F. Zürcher

Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 2: The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium. By S. T. IOFFE and A. N. NESMEYANOV. X + 735 pages. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. Fl. 100,-. – IOFFE and NESMEYANOV continue the monumental task of closing the enormous gap which exists in the literature of the organometallic compounds with the publication of Vol. 2 of a multivolume reference series on the subject: cf. *Chimia 21* (1967) 270. – This second volume is essentially devoted to organomagnesium compounds (620 pages). This is to be expected of course, inasmuch as magnesium dominates the other Group II metals, Be, Ca, Sr and Ba, as well as many others with respect to the number and importance of their organic derivatives. Inevitably, then, one is obliged to compare it with the basic study of the subject, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, published in 1954 by KHARASCH and REINMUTH. In the comparison the new emerges as preferred, chiefly because it covers the more important papers on organomagnesium chemistry up to 1965. In so doing, it is more accurate, particularly with regard to structure and reactions, and is less opinionated in the treatment. However, as in the former volume, reactions of organomagnesium reagents with metallic salts and radical reactions are treated lightly; but this area has been dealt with recently in other monographs. – The organometals of the Group II series are described generally in an Introduction, followed by chapters or sections on Preparation, Analysis, Structure and Reactions. These are written quite thoroughly and well illustrated with formulae, experimental details and drawings of equipment. The indexing (author and subject) and the bibliographies make this work as well as the first volume pleasant to use. One cannot imagine a chemistry library without it.

H. H. Zeiss

Molekülstruktur. Physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergebnisse. Von H. A. STUART. 3., neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von E. FUNCK und W. MÜLLER-WARMUTH. XVI + 562 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 68,-. – Entsprechend dem Titel des vorliegenden Werkes wäre zu erwarten, daß eine ausgedehnte Behandlung von Methoden der Strukturaufklärung, wie Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektroskopie (Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich), sowie der Röntgenanalyse, der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus gegeben würde. Leider werden jedoch die Kern- und Elektronenresonanzspektroskopie auf nur etwa 20 Seiten erfaßt. Mit der Begründung, daß die Moleküle lediglich im Grundzustand betrachtet werden, wird der Verzicht auf die Behandlung der Elektronenspektroskopie gerechtfertigt. Namen wie BIEMANN, DJERASSI, DUNITZ, HODGKIN, KLYNE, McLAFFERTY, SIM fehlen bezeichnenderweise im Namenverzeichnis. – Im Zeitpunkt des Erscheinens der zweiten Auflage (1952) war es nur bedingt möglich, in einem Bande die physikalisch-chemischen Methoden der Ermittlung der Molekül-

struktur zusammen mit den wichtigsten Ergebnissen zu erfassen. Es ist offensichtlich, daß ein derartiger Versuch fünfzehn Jahre später auf beträchtliche Schwierigkeiten stoßen muß. So hat sich denn der Verfasser auf eine ausgedehnte Diskussion jener eher klassischen physikalisch-chemischen Methoden der Strukturaufklärung (vgl. z. B. Dielektrizitätskonstante, Lichtstreuung, Polarisierbarkeit, elektrische Doppelbrechung) beschränkt, die in früheren Auflagen behandelt wurden und die vorwiegend vor 1950 im Einsatz waren. Für jene Methoden liegt auch auf Grund der Tatsache, daß der Band reichlich mit Literaturzitate versehen und die Literatur bis zum Jahre 1966 berücksichtigt ist, ein wertvolles Nachschlagewerk vor.

W. Simon

Organic Reactions, Vol. XV. Herausgegeben von A. C. COPE. VIII + 607 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Fr. 97.25. – Im neuesten Band dieser wohlbekannten und anerkannt bedeutungsvollen Reihe bringen J. P. SCHAEFER (University of Arizona) und J. J. BLOOMFIELD (University of Oklahoma) die Dieckmann-Kondensation (inkl. der ω, ω' -Dinitril-Zyklisationsmethode) auf 203 Seiten mit 583 Zitaten und G. JONES (University of Keele) die Knoevenagel-Kondensation auf 396 Seiten mit 1153 (!) Zitaten zu einer mehr oder weniger umfassenden Darstellung. Die Literatur ist bis etwa 1964 berücksichtigt. Die Darstellung jedes Reaktionstypus folgt dem Schema früherer Bände: Einführung, Mechanismen, Bereich (mit Beispielen) und Ausnahmen, Erwähnung verwandter Reaktionen, Experimentalvorschriften, tabellarische Übersichten. – Wenn auch von den Autoren ausdrücklich die vollständige Erfassung aller in den Bereich fallenden Reaktionen angestrebt wurde, so soll sich der Benutzer dieses Buches bewußt bleiben, daß dieses Ziel nicht mehr erreicht werden kann. Jedem der mit diesen Reaktionen gearbeitet hat, fällt es in der Tat nicht allzu schwer, eine Anzahl von Auslassungen nachzuweisen (z. B. die Dieckmann-Kondensation von Diglykolester mit Oxalester, diverse Kondensationsreaktionen zu Tetrahydrofuran-3-on-derivaten, die doppelte Knoevenagel-Kondensation von Glyoxal mit Acetessigsäure usw.). – Diese Bemerkungen sollen den Wert des Werkes keineswegs herabmindern. Die Autoren haben eine sehr große Arbeit auf sich genommen und der präparativ arbeitende Chemiker ist ihnen dafür zu Dank verpflichtet.

C. H. Eugster

Physikalisches Taschenbuch. Herausgegeben von H. EBERT unter Mitarbeit von 41 Fachwissenschaftlern. 4., überarbeitete und ergänzte Auflage. VIII + 706 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1967. Gebunden DM 48,-. – Das äußerlich relativ kleine Taschenbuch vermittelt eine ganz erstaunliche Fülle an mathematischem und physikalischem Wissen. Wenn auch die eigentliche Chemie darin keinen Raum findet, so wird doch jeder Chemiker darin Kapitel antreffen, die ihn direkt interessieren, z. B. über Thermodynamik, Spektroskopie, Radioaktivität usw. Außerdem ermöglicht ein ausführliches Sachregister von über 30 Seiten das Nachschlagen einzelner Begriffe. Das Schwerkraft liegt auf der theoretischen Seite, die Zahlentabellen dienen mehr der Illustration. Der zusammenfassende Abschnitt «Struktur der Materie», welcher in dieser Auflage erstmals erscheint, ist sehr begrüßenswert und wird hoffentlich künftig noch besser ausgearbeitet.

Hj. Buser

Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice. Herausgegeben von G. EISENMAN. XII + 582 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 24.75. – Im vorliegenden, von GEORG EISENMAN herausgegebenen Werk werden die theoretischen Prinzipien und die praktische Anwendung von kationempfindlichen Glaselektroden von kompetenten Autoren dargestellt. Es kommt dabei deutlich zum Ausdruck, daß das Prinzip moderner Glaselektroden auf Glaskompositionen beruht, die über ein im allgemeinen für Kationen selektives Ansprechvermögen verfügen. Aus dieser Gesamtheit tritt die klassische pH-Elektrode als extremer Einzelfall heraus. Wer mit Glaselektroden auf irgendeinem Gebiet arbeitet, wird dieses umfassende Buch begrüßen. Es darf als erstes zusammenfassendes Werk über die Theorie und praktische Verwendung von Glasmembranelektroden zur Messung von Kationen angesprochen werden. Die Breite, mit der der Stoff zur Darstellung kommt, gibt ihm den Charakter eines Handbuches, das für Jahre aktuell sein kann. Bei der Beschreibung der Glaselektrodenpotentials und der Ursache der Ionenspezifität sind die neuesten Forschungsergebnisse berücksichtigt. Nützlich und interessant ist die Diskussion der Elektrodenzusammensetzung in Hinsicht auf das Potential und die Selektivität. Ferner wird Theorie und Praxis der Messung von Ionenaktivitäten mit Glaselektroden ausführlich besprochen. Ein Kapitel enthält detaillierte Angaben über die Methoden zur Herstellung von Glaselektroden, was besonders für die experimentelle Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Membranpotentiale interessant ist.

Aber auch die Anwendung von kationenspezifischen Glaselektroden in der medizinischen Forschung und Praxis, der Biologie, der Chemie und Ingenieurwissenschaften kommt in den Kapiteln des praktischen Teiles zur Darstellung. Das Buch kann jedem, der sich mit der elektrometrischen Bestimmung von Ionenaktivitäten beschäftigt, empfohlen werden.

M. Thürk

Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 5: *Electrochemical Engineering*. Herausgegeben von P. DELAHAY und W. TOBIAS. XII + 325 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 116 s. – Der vorliegende 5. Band, herausgegeben von CH. W. TOBIAS, umfaßt fünf Beiträge von vorwiegend ingenieurchemischem Interesse. P. C. MILNER und U. B. THOMAS geben einen Überblick über neuere Literatur zur Nickel-Cadmium-Batterie. J. NEWMAN diskutiert Transportvorgänge von Elektrolytlösungen, und zwar von einem makroskopisch-phenomenologischen Standpunkte aus. «Engineering applications do not require values of transport properties predicted from molecular theory if measured values are available.» Das Schmelzwert des Beitrages von G. J. JANZ und R. D. REEVES, «Molten-Salt Electrolytes-Transport Properties», liegt in sorgfältig zusammengestellten und mit Literatur versehenen Tabellen über Dichte, spezifische und Äquivalent-Leitfähigkeit, Viskosität, Diffusion und Überföhrungszahlen von geschmolzenen Salzen und binären Mischungen geschmolzener Salze. – Der Beitrag von A. BRENNER, «Electrolysis of nonaqueous systems», bringt zum Bewußtsein, daß die seit Jahrzehnten unternommenen und in neuester Zeit aus technologischen Gründen intensivierten Anstrengungen zur Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Lösungen nur zu wenigen, praktisch verwertbaren Ergebnissen und Richtlinien für weitere Untersuchungen geführt haben. «The best that can be said for the literature is that it points out what ought not to be done, and this can lead to a saving of time», klingt eher resigniert. Der letzte Beitrag «Electrodeposition of alloys» von K. M. GORBUNOVA und YU. M. POLUKAROV befaßt sich insbesondere mit einer theoretischen Analyse der Probleme der Abscheidung von Legierungen. Untersucht wird der Zusammenhang zwischen thermodynamischen und kinetischen Parametern der Prozesse und den resultierenden Strukturen. – Wer auf einem der in den vorliegenden Beiträgen beröhrten Gebieten praktisch tätig ist, wird viel wertvolle Anregung finden.

K. Huber

Inorganic Hydrides. Von B. L. SHAW. VII + 144 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 30 s. – Dieses kleine Buch soll den «undergraduates» einen Überblick verschaffen über die Wasserstoffverbindungen, mit Ausnahme derjenigen des Kohlenstoffs. Beginnend mit den Alkalihydriden und endend mit den Halogenwasserstoffen werden die Vertikalreihen des Periodensystems durchgegangen und jedes Hydrid jedes einzelnen Elementes wenigstens kurz erwöhnt. Die metallartigen Hydride (Pt-Gruppe, Lanthaniden, Aktiniden) sowie die Hydride der Übergangsmetalle (welche alle neben H noch andere Gruppen am Metallatom gebunden enthalten, wie CO, Phosphin, Halogen, Cyclopentadienyl usw.) bilden besondere Kapitel. Bei den wichtigeren Verbindungen werden die Herstellung, physikalische und chemische Eigenschaften sowie Verwendung in prägnanter Weise behandelt, und es wird auch auf Kristallstruktur (bei endlosen Atomverbänden) oder Bindungslängen und Valenzwinkel (bei Molekeln und Ionen) eingegangen. Einige Unterlassungen (bei HN_3 werden die explosiven Eigenschaften nicht erwöhnt) oder Fehler (nach dem beschriebenen Verfahren kann man Polysulfane nicht gewinnen) können den allgemein günstigen Eindruck nicht verwischen. Bei den Boranen (19 Seiten) werden auch die schwierigen Bindungsverhältnisse besprochen. Ein spezielles Kapitel (24 Seiten) über die Anwendung von IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie in der Hydridchemie schließt das Buch. Die anregend geschriebene Monographie ist zweifellos eine gute, kurze Zusammenfassung, deren Lektüre auch einem älteren Chemiker (die Hydridchemie hat in den zwei vergangenen Jahrzehnten gewaltige Fortschritte gemacht) Gewinn bringt. Originalliteratur wird nicht angegeben, aber auf eingehendere Zusammenfassungen besonderer Kapitel verwiesen.

G. Schwarzenbach

Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik. Von K. F. PAWLOW, P. G. ROMANKOW und A. A. NOSKOW. 3., durchgesehene Auflage. 677 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. Gebunden MDN 39,80. – Das in wenigen Jahren nun bereits in der 3. Auflage erscheinende Werk ist als eine Ergänzung der theoretischen Lehrbücher durch Beispiele und Übungsaufgaben aus der Praxis der chemischen Verfahrenstechnik gedacht. In seinem Aufbau lehnt es sich stark an das Werk *Chemische Verfahrenstechnik* von A. G. KASSATKIN an. Jedes Kapitel beinhaltet neben den eigentlichen Beispielen und Aufgaben einen recht umfassenden, aber

dennoch kurz und klar abgefaßten Abschnitt mit allgemeinen und für die Lösung der Probleme notwendigen Berechnungsformeln. Die große Zahl von 250 Beispielen, bei denen der Berechnungsweg detailliert aufgezeigt und erklärt ist, sowie etwa 350 Aufgaben mit den entsprechenden Lösungen am Schlusse des Buches zeigen, daß für die Bearbeitung vieler auch in der Praxis vorkommender Probleme Musterbeispiele vorliegen. Der umfangreiche, 70 Seiten umfassende Anhang mit Tafeln und Diagrammen aller wichtigsten Stoffwerte erleichtert die Durcharbeitung der Aufgaben. In den beiden letzten Auflagen wurde im allgemeinen auf die Maßeinheiten des MKSA-Systems umgestellt, wobei zur Erleichterung des Überganges die Maßeinheit für Kraft im technischen System, das Kilopond, neben der kohärenten Einheit Newton noch verwendet wird. Ebenso ist weitgehend und nicht zuletzt wegen den vielen vorliegenden Zahlen- und Tafelwerten die Kilokalorie beibehalten worden. Als Lehrmittel stellt das Buch eine ausgezeichnete Unterlage für die Ausbildung an Hochschulen dar, ermöglicht es doch durch seine vielen der Praxis sehr nahestehenden Beispiele und Aufgaben, die Studierenden neben der theoretischen Ausbildung auch auf die sie im späteren Leben auf dem Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik erwartenden rechnerischen Aufgaben gründlich vorzubereiten.

A. Guyer jr.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Die organische Analyse*. Unter besonderer Berücksichtigung der Arzneistoffe. Begründet von K. H. BAUER und H. MOLL. 5., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von R. POHLONDEK-FABINI und Th. BEYRICH. 736 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1967. Gebunden MDN 45,-.
- Basic Principles of Chemistry*. Von H. B. GRAY und G. P. HAIGHT jr. XVIII + 595 Seiten. Verlag Benjamin, New York 1967. Gebunden \$ 9.75.
- Modern Organic Chemistry*. Von J. D. ROBERTS und M. C. CASerio. XXII + 844 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1967. Gebunden \$ 10.75.
- Industrielle Mikrobiologie*. Von H.-J. REHM. XII + 643 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 138,-.
- Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans/Lax)*. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Band I: *Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. Herausgegeben von E. LAX und G. SYNOWIETZ. XVI + 1522 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 68,-.
- Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 3. Herausgegeben von W. L. JOLLY. X + 261 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 96 s.
- Organic Reaction Mechanisms*. An Annual Survey, 1966. Von B. CAPON, M. J. PERKINS und C. W. REES. VIII + 481 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 84 s.
- Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Von M. L. HAIR. XIV + 315 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 15.75.
- Nachweis und Bestimmung von Konservierungsstoffen in Lebensmitteln*. Von W. DIEMAIR und W. POSTEL. XVI + 255 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1967. Gebunden DM 58,-.
- Dünnschicht-Chromatographie*. Ein Laboratoriumshandbuch. Herausgegeben von E. STAHL. 2., gänzlich neu bearbeitete und stark erweiterte Auflage. XX + 979 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,-.
- Praktikum der Gewichtsanalyse*. Von W. POETHKE. IX + 218 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1967. Gebunden MDN 11,70.
- Ist die Welthungersnot unvermeidlich?* Von H. MOHLER. 131 Seiten. Verlag Haupt, Bern/Stuttgart 1967. Kartonierte Fr. 11.80.
- An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Von R. M. ACHESON. 2. Auflage. XVIII + 408 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 72 s.
- Advances in Clinical Chemistry*, Vol. 9. Herausgegeben von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XXVIII + 394 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 16.00.
- Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*. Von P. GRASSMANN. XV + 336 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Gebunden DM 68,-.
- Gelchromatographie*. Gelfiltration. Gelpermeation. Molekülsiebe. Von H. DETERMANN. XII + 204 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 32,-.
- Cyclobutadiene and Related Compounds*. Von M. P. CAVA und M. J. MITCHELL. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 10. XIV + 503 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 22.00.

Bautenschutz. Chemie und Technologie. Von E. GUNDERMANN. VIII + 214 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1967. Gebunden MDN 18,40.

Molecular Complexes. Von J. ROSE. X + 177 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 50 s.

Extrusion Reactions. Von B. P. STARK und A. J. DUKE. X + 190 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 63 s.

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 5. Herausgegeben von V. GOLD. X + 418 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 120 s.

Chemical Reactions at High Pressures. Von K. E. WEALE. Spon's Chemical Engineering Series. Herausgegeben von M. B. DONALD. XVI + 349 Seiten. Verlag Spon, London 1967. Gebunden 70 s.

The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds. Von M. H. PALMER. X + 462 Seiten. Verlag Arnold, London 1967. Gebunden 75 s.

Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study. Von R. B. HESLOP und P. L. ROBINSON. 3. Auflage. VIII + 774 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden hfl. 32,50.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von W. TRZEBIATOWSKI. Herausgegeben von L. KOLDITZ. 2., berichtigte Auflage. XVII + 788 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965. Gebunden MDN 38,-.

Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der organischen Chemie. Von A. HAJOS. Organisch-Präparative Methoden, herausgegeben von W. KIRSTEN, Band 4. XIV + 573 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966. Gebunden MDN 90,-.

Radioaktive Abfälle. Aufbereitung, Lagerung, Beseitigung. Von S. J. B. KRAWCZYNSKI. Thiemig-Taschenbuch, Band 27. VIII + 300 Seiten. Verlag Thiemig, München 1967. Broschiert DM 19,80.

Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie. Von H.-R. SCHÜTTE. Organisch-präparative Methoden, herausgegeben von W. KIRSTEN, Band 3. XII + 689 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966. Gebunden MDN 78,-.

Aromatic Amine Oxides. Von E. OCHIALI. X + 456 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden hfl. 85,00.

Plasma Chemistry in Electrical Discharges. Von F. K. McTAGGART. Topics in Inorganic and General Chemistry, herausgegeben von P. L. ROBINSON, Band 9. XII + 246 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden.

Chromatography. Herausgegeben von E. HEFTMANN. 2. Auflage. XLII + 851 Seiten. Verlag Reinhold, New York 1967. Gebunden \$ 27,50.

Conformation of Biopolymers, Vol. 1. Papers read at an International Symposium held at the University of Madras, January 1967. Herausgegeben von G. N. RAMACHANDRAN. XIV + 425 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 110 s.

Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Von R. E. HOFFMANN. XI + 386 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 58,-.

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 7, 1964/65. Herausgegeben von H. MIESSNER. XXIV + 1219 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 260,-.

Table of Isotopes. Von C. M. LEDERER, J. M. HOLLANDER und I. PERLMAN. 6. Auflage. XII + 594 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 64 s (kartoniert bald erhältlich zu 38 s).

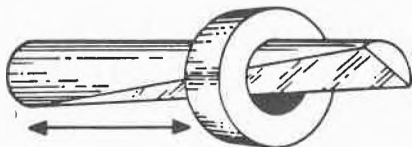
Index and Bibliography of Mass Spectrometry 1963-1965. Von F. W. McLAFFERTY und J. PINZELIK. Interscience/Wiley, New York/London 1967. Broschiert 96 s.

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von A. STREITWIESER und R. W. TAFT. X + 303 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1967. Gebunden 125 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Brooks Nadelventile und Durchflußregler

Die Nadelventile ELF 8501 und 8502 dienen zur kontinuierlichen Einstellung kleinster Gasmengen und finden Verwendung in Gaschromatographen und anderen analytischen Geräten sowie in Durchflußmessern.



Hauptmerkmal ist die nicht rotierende Nadel mit konischem Anschliff, die sich in einer Düsenbohrung hin- und herschiebt und dabei ein Segment mit variablem Querschnitt freigibt. Die Spindel aus Nylon ist mit Feinstgewinde versehen und hat 15 Umdrehungen über den gesamten Einstellbereich. Düsen und Nadeln sind austauschbar und für verschiedene Mengenbereiche erhältlich. Der kleinste Bereich umfaßt etwa 10 bis 150 Ncm³/min Luft bei $\Delta p = 0,7$ kp/cm². Das Gehäuse wird als Eck- oder Durchgangsausführung mit fünf verschiedenen Anschlußverschraubungen geliefert (Swagelok, NPT, Schlauchanschlüsse). Werkstoffe: Messing, verchromt oder rostfreier Stahl. Maximaler Betriebsdruck: 340 kp/cm², maximale Temperatur: 240°C.

Interessante Sonderausführungen sind: Digitaldrehknopf mit dreistelligem Zahlenfenster, ein pneumatischer Stellantrieb der Nadel und ein Rückschlagventil.

Farbmessung – instrumentelle Farbzeptierung

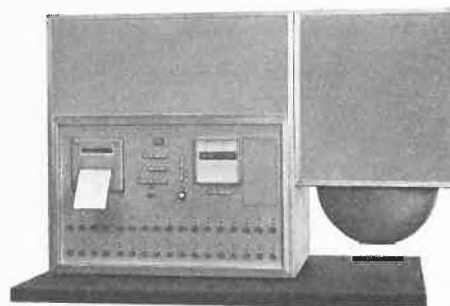
Farbmessung und instrumentelle Farbzeptierung haben in den letzten Jahren auch in der Kunststoffindustrie immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Farbmessung hilft Rohmaterialien und Pigmente zu überprüfen, Bedingtgleichheit und damit Reklamationen zu vermeiden, die Farb-

konformität der Produktion kontinuierlich zu überwachen, Toleranzen festzulegen, farbige Produktionen zu sortieren, usw.

Instrumentelle Farbzeptierung bedeutet Verkürzung der Rezepteinstellzeiten im Labor, Vereinfachung und Verbilligung bestehender Rezepturen, schnelle Berechnung verschiedener Varianten einer Rezeptur, Verringerung der Anzahl Korrekturschritte. Pretema AG baut seit Jahren industrielle Geräte für diese Zwecke und hilft mit bei der Lösung aller anwendungstechnischen Probleme.

1. **Automatisches Filterspektralphotometer Pretema Spectromat FS-3A.** Weiterentwicklung des bekannten Spectromat FS-2. Neuerungen: 33 Interferenzfilter, luftgekühlte Xenonlampe als Lichtquelle der praxisgerechten Beleuchtungssysteme, digitale Anzeige und Ausdruck der Meßwerte, eingebauter Farbwertintegrator, Lichtarten E, A, C, D. Gesteigerte Meßempfindlichkeit und Stabilität, modernstes Bauprinzip, geringer in Ausmaß und Gewicht, äußerst vorteilhafter Preis. Neu an der «Kunststoffe 1967».



2. **Digitaler Farbzeptrechner Pretema Color Computer.** Volltransistorisiert, einfachste Bedienung dank fest programmierten Rechenoperationen, äußerst wirtschaftliche Datenspeicherung mittels Magnetbandkassetten, eingebauter automatischer Korrekturabgleich über Farbwerte xyz , sekundenschnelle Ausdruckung aller Resultate auf Papierstreifen. Neu an der «Kunststoffe 1967» (Pretema AG, Abteilung Farbmeßtechnik, Birmensdorf-Zürich).

Eine neuartige Präzisionsbürette mit digitaler Auswertung

Zur Präzisionsdosierung kleiner Reagenzmengen in der volumetrischen Maßanalyse ist eine neuartige Kolbenbürette mit digitaler Anzeige entwickelt worden. Das 10 ml umfassende Flüssigkeitsvolumen wird in 10 000 Schritten zu je 1 μ l ausgestoßen, wobei der Kolbenvorschub durch einen impuls-gesteuerten Schrittmotor erfolgt. Die Anwendung des Impulsprinzips bringt alle Vorteile der echten digitalen Volumen-anzeige durch ein elektromechanisches Rollenzählwerk sowie die Möglichkeit des automatischen Ausdrucks der dosierten Volumina. Ein geeignetes Meßzubehör erlaubt den Einsatz der «Impulsbürette» für Makro- und Mikroaufgaben.

Die Vorzüge der neuartigen Antriebsweise dieser Impulsbürette treten vor allem bei potentiometrischen Titrationsvorgängen mit gleichzeitiger Kurvenaufzeichnung in Erscheinung. Da der Papier-vorschub im Registriergerät «Poly-Recorder» ebenfalls durch einen Schrittmotor vorgenommen wird, gibt die Ordinate des Diagrammpapiers nicht mehr die Zeit, sondern das zur Titration verbrauchte Reagenzvolumen an. Dabei gewährleistet die elektrische Impulswelle zwischen Dosier- und Registriergerät den synchronen Lauf der beiden getrennt aufstellbaren Geräte. Im Zeichen der im Laborbetrieb angestrebten Automation und narrensicheren Arbeitsweise ist die Impulsbürette mit automatischer Hahnumschaltung ausgerüstet. Füll- und Spülvorgänge erfolgen im Vergleich zur Dosierzeit etwa 50mal schneller. Die Dosiergeschwindigkeit paßt sich dem Gradienten der Titrationskurve automatisch an.



Abb. 1. Präzisionsimpulsbürette mit digitalem Antriebssystem durch Schrittmotor (Polymetron AG, Glattbrugg)

Der aus Impulsbürette und Poly-Recorder bestehende Titrierplatz eignet sich für alle Aufgabenstellungen der elektrochemischen Titration. Neuartige, ionenspezifische Elektroden erschließen dabei vielversprechende, neue Gebiete der potentiometrischen Analyse. Im Ausbauprogramm der Einschubverstärker des Poly-Recorder liegt ferner der Schlüssel zu neuartigen, konduktometrischen Titrationen nach dem Prinzip des Gegenleitwerts sowie zum Gesamtgebiet der photometrischen Titrationen. Schließlich schafft die Möglichkeit, pH-statisch zu arbeiten, die Voraussetzung für reaktionskinetische Messungen unter Auswerten von Zeit-Volumen-Funktionen.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Dicrylan RP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein wasch- und trockenreinigungsbeständiges Beschichtungsmittel für die Textilindustrie, insbesondere für Regenbekleidungen aus Cellulose-Synthesefaser-Mischungen. Das Produkt ist ein reaktionsfähiges, in wäßriger

Dispersion vorliegendes Kopolymer und bietet in der Applikation die folgenden Vorteile: Herstellung von porösen Feinbeschichtungen, Anwendung aus wäßriger Emulsion, gute Haltbarkeit der Streichansätze, einfache Einarbeitungsmöglichkeit von Füllstoffen, Pigmenten usw. sowie keine nachträgliche Griffverhärtung. Beschichtungen mit Dicrylan RP zeichnen sich durch die gute Haftfestigkeit der Schicht, den weichen, trockenen Griff, ein gutes Pigmentbindevermögen, sehr gute Wasch- und Trockenreinigungs- sowie ausgezeichnete Temperaturbeständigkeiten aus.

® *Uvitex SEB*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optischer Aufheller für Weichmacherformulierungen in der Waschmittelindustrie. Das nichtionogene Produkt eignet sich speziell für den Einsatz in Wäscheweichspülmitteln auf kationaktiver Basis. Uvitex SEB hellt Polyamid- sowie Cellulose-, Polyester-, Acetat- und Triacetatfasern deutlich auf. Der Aufheller liegt als mikrofeine, wäßrige Dispersion von guter Lagerstabilität vor und läßt sich auf einfache Weise in Weichspülmittel einarbeiten.

® *Drimarengoldgelb X-2R**

Den neuen Reaktivfarbstoff für das Ausziehfarbverfahren auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern, Drimarengoldgelb X-2R*, kennzeichnen eine reine, brillante Nuance, hohe Auszieh- und Fixierwerte sowie ein sehr gutes Aufbauvermögen. Er wird deshalb vor allem für kräftige Farbtöne wie satte Goldgelb- und Orangenuancen, Flaschengrün und Dunkelbraun empfohlen. Drimarengoldgelb X-2R* läßt sich mit allen übrigen Drimaren-X-Farbstoffen kombinieren. Seine Färbungen sind perfekt naecht; insbesondere widerstehen sie einer mehrfachen Wäsche bei Kochtemperatur. Sie sind außerdem Lösungsmittel- und rauchgasecht und eignen sich gut für die Knitterfreiausrüstung.

® *Drimarenscharlach X-G**

Drimarenscharlach X-G*, ein neuer Reaktivfarbstoff der Azoreihe, ist eine Ergänzung der für das Ausziehfarbverfahren geschaffenen Drimaren-X-Reihe der SANDOZ AG, Basel. Geeignet zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern, zeichnet sich Drimarenscharlach X-G* besonders durch seine brillante Nuance, sein einwandfreies färberisches Verhalten und sein kräftiges Aufbauvermögen aus. Es wird vor allem zum Färben tiefer, brillanter Scharlach-töne empfohlen, eventuell nuanciert mit Drimarengelb X-R* oder Drimarenbrillantrot X-2B*. Die Färbungen sind perfekt naecht, widerstehen einer mehrfachen Kochwäsche und eignen sich sehr gut für die Knitterfreiausrüstung.

® *Foronbrillantrot E-2BL Granulat*

Der neue Dispersionsfarbstoff der Anthrachinonreihe ist ein typischer E-Farbstoff. Er eignet sich also insbesondere zum Färben vorgefertigter Polyesterfasern und deren Mischgewebe mit Wolle oder Cellulosefasern auf Haspelkufen und Jiggern sowie von Garnen und Gewirken aus texturiertem Polyester. Foronbrillantrot E-2BL Granulat wird außerdem für den Druck auf diesen Materialien empfohlen. Mit seiner reinen, blaustichigen Nuance ist es sowohl als Selbstfarbstoff wie als Kombinationselement verwendbar. Es ist weder hydrolysen- noch alkali- oder reduktionsempfindlich, vermag Affinitätsunterschiede gut auszugleichen und besitzt selbst in kurzen Flotten sowie in den Druckpasten eine ausgezeichnete Dispersionsstabilität. In der Färberei wird der Farbstoff vor allem für das Carrier-Verfahren, im Druck für die Dampf-fixierung empfohlen. In beiden Methoden zeigt er ein sehr gutes Aufbauvermögen, so daß sich auch dunkle Töne einstellen lassen. Foronbrillantrot E-2BL Granulat entspricht mit seinen Licht- und Naechtheiten dem bekannten Foron-Standard.

® *Graphtholgelb RCL*

Mit Graphtholgelb RCL ergänzt die SANDOZ AG, Basel ihr Pigmentsortiment mit einem Disazogelb, das sich durch die nachstehenden Eigenschaften auszeichnet: reiner, rotstichiger Farbton; hohe Farbkraft und außergewöhnliche Transparenz; sehr gute Überlackier-, Migrier-, Ausblüh- und Hitzebeständigkeit; sehr gute Lichtechtheit, auch in hellen Tönen. Das neue Produkt ist gleichermaßen interessant für die Druckfarben-, Lack-, Kunststoff- und Gummiindustrie. Im Vollton ergeben sich Färbungen mit hoher Transparenz, im Weißverschnitt kommt der reine, rotstichige Farbton besonders gut zum Ausdruck.

® Registrierte Marke.

* Patentrechtlich geschützt.

Ternäre Komplexe in Lösung*

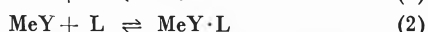
Von HELMUT SIGEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

Dem Andenken an Prof. H. Erlenmeyer † gewidmet

Summary

In this paper is discussed the stability of ternary complexes in which one component is a metal ion. The stability constants of the following equilibria are compared:



This comparison—see the equilibrium scheme (4)—leads to equation (6):

$$\Delta \log K = \log K_{\text{MeY} \cdot \text{L}}^{\text{MeY}} - \log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \log K_{\text{MeL} \cdot \text{Y}}^{\text{MeL}} - \log K_{\text{MeY}}^{\text{Me}} \quad (6)$$

BHAT *et al.*¹⁹ investigated equilibrium (2) where Y = ethylen-diamine-N,N,N',N'-tetra-acetic acid and L = ethylen-diamine. A comparison of their results with those by BJERRUM *et al.*²¹ for equilibrium (1), shows, as expected, that in this example $\Delta \log K$ is strongly negative (table 1).

On the other hand it is surprising that if the binary complex MeY has some "free" (i.e. hydrated) coordination positions, the resulting ternary complex [equilibrium (2)] seems to be more stable than expected (tables 3 and 4).

Of great interest are the observations of DE WITT and WATERS⁸, KIDA¹⁰ and PARIS *et al.*^{38,39}, that equilibrium (11), from their investigated examples, lie on the right side; i.e. the ternary complexes are more stable, than expected on statistical reasons



For obtaining more examples for comparison, we determined the stability constants [equilibrium (1)] of the Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes of the ligands where L = γ -picoline, methyl- α -picolyl-sulfide and 2-acetyl-3-hydroxythiophene. The stability constants of equilibrium (2) with Y = 2,2'-bipyridine also were determined (tables 6, 7 and 8).

It is of interest, that the stability constants for equilibria (1) and (2) with the Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} complexes are nearly the same for L = 2-acetyl-3-hydroxythiophene and Y = 2,2'-bipyridine (i.e. $\Delta \log K = 0$; table 8); the results with L = γ -picoline and methyl- α -picolyl-sulfide are similar, i.e. $\Delta \log K = 0$ to -0.3 (table 6 and 7). In these cases, therefore evidence is given that equilibrium (11) lies on the right side.

An important result from these investigations is the observation that the Cu^{2+} -complex, with L = 2-acetyl-3-hydroxythiophene and Y = 2,2'-bipyridine of equilibrium (2) is more stable than that of (1) ($\Delta \log K = +0.5$). This results has been confirmed by L'HEUREUX and MARTELL⁵².

The results obtained with Cu^{2+} -complexes by these authors⁵² and others,^{39,40,53} as with our own (table 9) were discussed and

compared. One of the interesting points may be that two NH_3 molecules are not able to replace 2,2'-bipyridine without a great decrease in the complex stability, i.e. the $\Delta \log K$ value.

Attempts were made to explain this observation and also the finding that the mixed complexes of 2,2'-bipyridine and O-ligands with Cu^{2+} are more stable than those with Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} .

Since mixed complexes are very important in biochemistry^{3,4,65} some biological aspects of these results are discussed. Especially it is pointed out that a metal ion coordinated to a first ligand may cause discrimination for a second ligand.

Daß im biochemischen Geschehen Metallionen eine bedeutende Rolle spielen, ist in den letzten Jahren mehrfach gezeigt worden^{1,2}. Bei Metallionen-gesteuerten biochemischen Reaktionen sind nun Komplexe höherer Ordnung – vor allem Enzym-Metallion-Substrat-Komplexe^{3,4} – sicher von großer Bedeutung.

Ternäre Komplexe, in welchen zwei verschiedene Liganden an ein Metallion koordiniert sind, wurden bisher hauptsächlich als Festkörper (z. B. ^{5,6}), weniger dagegen in Lösung (z. B. ^{7,8,9,10}) untersucht. Im Hinblick auf die

¹ M. DIXON und E. C. WEBB, *Enzymes*, Longmans, Green & Co., London 1964; B. L. VALLEE und J. E. COLEMAN, «Metal Coordination and Enzyme Action», in M. FLORKIN und E. H. STOTZ, *Comprehensive Biochemistry* 12 (1964) 165.

² H. BRINTZINGER, *Z. Naturw.-Med. Grundlagenforsch.* 2 (1965) 188; A. EHRENBERG, *ibid.* 203; S. FALLAB, *ibid.* 220; P. HEMMERICH, *ibid.* 230; CHR. K. JØRGENSEN, *ibid.* 248; Bo G. MALMSTRÖM, *ibid.* 259; J. T. SPENCE, *ibid.* 267; H. SUND, *ibid.* 284.

³ A. S. MILDVAN und M. COHN, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 1178.

⁴ B. L. VALLEE, «Zinc and Metalloenzymes», in *Advances in Protein Chemistry* 10 (1955) 317–84.

⁵ N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1963, 4109, 4115, 1965, 924; J. PODLAHA und J. PODLAHOVÁ, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 31 (1966) 4467; F. KÚTEK und F. JURÍSK, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 31 (1966) 2273; S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE und T. N. LOCKYER, *Austr. J. Chem.* 19 (1966) 1401; A. A. SCHILT und K. FRITSCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2677; G. N. RAO und N. C. LI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2931.

⁶ G. N. RAO und N. C. LI, *Canad. J. Chem.* 44 (1966) 1637.

⁷ J. I. WATERS und E. D. LOUGHRAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4819; J. I. WATERS, J. MASON und A. AARON, *ibid.* 5212; T. A. BOHIGIAN und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 453; S. C. SRIVASTAVA und L. NEWMAN, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 762; P. HUNN und M. T. BECK, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 51 (1967) 7.

⁸ R. DE WITT und J. I. WATERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3810.

⁹ I. M. KLOTZ und W.-C. LOH MING, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 805.

¹⁰ S. KIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 805.

* Eingegangen am 9. Juni 1967.

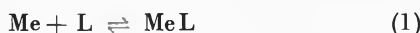
biologische Bedeutung solcher Systeme – ebenso wie für reaktionsmechanistische Betrachtungen^{11, 12, 13} – läßt das Studium der Stabilität solcher Komplexe in Lösung interessante Aufschlüsse erwarten^{14, 15}.

1. Allgemeines zur Stabilität ternärer Komplexe

Im folgenden wollen wir ein Metallion als «frei» bezeichnen, wenn sich in seiner Koordinationssphäre nur H₂O-Molekeln befinden. Ein Metallion (Me) mit Koordinationszahl (KZ) 6, das z.B. mit dem 6zähligen Liganden Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) einen Komplex bildet, ist also vollständig «besetzt», d.h. es besitzt keine «freien» Koordinationsstellen mehr¹⁶.

1.1. Komplexbildung mit vollständig «besetzten» Metallionen

Bei einem Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten K_{MeL}^{Me} des Gleichgewichts (1) und $K_{MeEDTA \cdot L}^{MeEDTA}$ des Gleichgewichts (2) erwartet man für die erstere einen größeren Wert, d.h. das Addukt zwischen Me (= Metallion) und L (= Ligand) sollte stabiler sein als das ternäre zwischen MeEDTA und L. Diese Annahme beruht auf der Überlegung, daß eine Koordination von L an MeEDTA nur durch Verdrängung bereits koordinierter Ligandgruppen möglich wird.



Die Ergebnisse der Untersuchungen von BHAT, RADHAMMA und SHANKAR¹⁹ für das Gleichgewicht (2) mit L = Äthylendiamin (en)²⁰, die in Tabelle 1 zusammen

mit den von BJERRUM *et al.*²¹ bestimmten Werten für K_{Meen}^{Me} aufgeführt sind, bestätigen – wie erwartet – die Richtigkeit dieser Annahme.

Tabelle 1. Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten für die 1:1-Koordination von Äthylendiamin an «freie»²¹ [Gleichgewicht (1)] und durch EDTA besetzte¹⁹ [Gleichgewicht (2)] Metallionen

	$\log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA}$ ¹⁹	$\log K_{Meen}^{Me}$ ²¹	$\Delta \log K$
Co	1,70	5,89	– 4,2
Ni	2,25	7,66	– 5,4
Cu	3,29	10,72	– 7,4

Die Werte von $\Delta \log K$ entsprechend Gl. (3) (Tabelle 1)

$$\Delta \log K = \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} - \log K_{Meen}^{Me} \quad (3)$$

sind ein Maß für die Verminderung der Koordinationsfähigkeit von Äthylendiamin (en) an ein Metallion durch Besetzung desselben mit EDTA.

Fragt man nun umgekehrt nach der Koordinationsfähigkeit von EDTA an ein mit en besetztes Metallion, so kann man zur Abklärung dieser Frage Gleichgewichtsschema (4) formulieren:



Von den vier Konstanten in (4) sind natürlich nur drei unabhängig, die vierte ist jeweils durch die anderen bestimmt²³. So gilt für die Anlagerung von EDTA an Meen Gl. (5)²⁴:

$$\log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen} = \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} + \log K_{MeEDTA}^{Me} - \log K_{Meen}^{Me} \quad (5)$$

Entsprechend (3) und (5) gilt aber auch

$$\begin{aligned} \Delta \log K &= \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} - \log K_{Meen}^{Me} \\ &= \log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen} - \log K_{MeEDTA}^{Me} \end{aligned} \quad (6)$$

²¹ a) J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation*, P. Haase & Son, Copenhagen 1941; b) J. BJERRUM und E. J. NELSEN, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297 (307); vgl. ²².

²² *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication Nr. 17, The Chemical Society, Burlington House, W.1, London 1964.

²³ Vgl. auch H. SIGEL, H. BRINTZINGER und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 712.

²⁴ Die Werte von $\log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen}$ lassen sich – mit Hilfe der von BHAT *et al.*¹⁹ angegebenen Konstanten $\log K_{MeEDTA}^{Me}$ (Cu²⁺: 18,01, Ni²⁺: 17,72, Co²⁺: 15,03) und den Werten der Tabelle 1 – für die Komplexe mit Cu²⁺ zu 10,6, mit Ni²⁺ zu 12,3 und mit Co²⁺ zu 10,8 berechnen; deutlich zeigt sich in diesen Werten der Einfluß der KZ, d.h. bei Cu²⁺ mit KZ = 4 findet man eine kleinere Stabilitätskonstante als bei Ni²⁺ und Co²⁺ mit KZ = 6 (vgl. auch die $\Delta \log K$ -Werte in Tabelle 1).

¹¹ T. WAGNER-JAUREGG, B. E. HACKLEY, T. A. LIES, O. O. OWENS und R. PROPER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 922; S. FALLAB, *Chimia* 15 (1961) 576, 16 (1962) 189; R. L. GUSTAFSON und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2309; R. L. GUSTAFSON, S. CHABEREK jr. und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 598; R. A. FIRTH, R. G. THORP und J. M. PRATT, *Proceedings of the 9th International Conference of Coordination Chemistry 1966*, St. Moritz; H. SIGEL und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1266; Y. MORIGUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 (1966) 2656.

¹² H. SIGEL und U. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 671; R. ZELL und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 870.

¹³ W. L. KOLTUN, M. FRIED und F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 233.

¹⁴ Zur analytischen Anwendung ternärer Komplexe vgl. z.B. B. W. BAILEY, R. M. DAGNALL und T. S. WEST, *Talanta* 13 (1966) 753, 1661; R. M. DAGNALL, M. T. EL-GHAMRY und T. S. WEST, *Talanta* 13 (1966) 1667.

¹⁵ Über ternäre Cu²⁺-Hydroxy-Aminosäure-Komplexe vgl. z.B. M. K. KIM und A. E. MARTELL, *Biochemistry* 3 (1964) 1169; H. ERLNMEYER, U. MÜLLER und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 681.

¹⁶ Daß EDTA in wäßriger Lösung im Gleichgewicht auch nur als fünfbindiger Ligand auftreten, d.h. eine Koordinationsstelle eines Metallions mit KZ = 6 noch mit H₂O besetzt sein kann (vgl. z.B. ^{17, 18}), wollen wir im folgenden vernachlässigen.

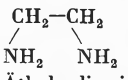
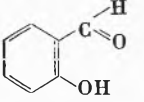
¹⁷ T. R. BHAT und M. KRISHNAMURTHY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1147.

¹⁸ CHR. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 1362.

¹⁹ T. R. BHAT, D. RADHAMMA und J. SHANKAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 2641.

²⁰ Dieselben Autoren¹⁹ bestimmten die Stabilitätskonstanten von (2) noch für die Komplexe mit L = Propylendiamin, Pyridin, Hydrazin und Hydroxylamin (vgl. auch ¹⁷).

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten der Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} -Komplexe von Pyridin, Ammoniak, Äthylendiamin und Salicylaldehyd

Ligand	Me ²⁺	Lit.	K ₁ ^a	K ₂ ^a	K ₃ ^a	K ₄ ^a	$\Delta \log K$ ^b
 Pyridin	Co	25	1,14	0,4			— 0,7
	Ni	25	1,78	1,05	0,31		— 0,7
	Cu	25	2,41	1,88	1,14	0,60	— 0,6
	Zn	25	0,95	0,5			— 0,5
 Ammoniak	Co	21 a	2,11	1,63	1,05	0,76 ^d	— 0,5
	Ni	21 a	2,80	2,24	1,73	1,19 ^d	— 0,5
	Cu	21 a	4,15	3,50	2,89	2,13	— 0,7
	Zn	21 a	2,37	2,44	2,50	2,15	— 0,1
 Äthylendiamin	Co	21 a	5,89	4,83	(3,10)		— 1,1
	Ni	21 a	7,66	6,40	(4,55)		— 1,3
	Cu	21 b	10,72	9,31	(— 0,90)		— 1,4
	Zn	26	5,92	5,15	(1,86)		— 0,8
 Salicylaldehyd ^c	Co	27 a	4,67	3,63			— 1,0
	Ni	27 b	5,22	3,97			— 1,3
	Cu	27 b	7,40	5,91			— 1,5
	Zn	27 b	4,50	3,60			— 0,9

a) K_1 bis K_4 sind Abkürzungen der Ausdrücke $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ bis $\log K_{\text{MeL}_4}^{\text{MeL}_3}$.

b) $\Delta \log K$ wurde in diesen Fällen durch Addition der Differenzen von $K_2 - K_1$, $K_3 - K_2$, und $K_4 - K_3$ und Division dieser Summe durch die Anzahl der Werte berechnet.

c) Die Konstanten von Salicylaldehyd wurden in 50prozentigem Dioxan als Lösungsmittel gemessen, alle übrigen gelten für Wasser.

d) Co: $\log K_5 = 0,18$, $\log K_6 = -0,62$; Ni: $\log K_5 = 0,75$, $\log K_6 = 0,03$.

Aus (6) folgt, daß die Verminderung der Koordinationsfähigkeit von EDTA an ein mit en besetztes Metallion gegenüber dem «freien» gerade wieder $\Delta \log K$ beträgt, d. h. es gelten auch für diesen Fall die Werte von Tabelle 1.

Diese wichtige, allgemeingültige Aussage läßt sich so zusammenfassen: Die Differenz zwischen der Stabilität eines aus einem Metall-Ligand-1:1-Komplex durch Addition eines zweiten Liganden gebildeten ternären Komplexes und der Stabilität des 1:1-Komplexes des zweiten Liganden mit diesem Metallion ist unabhängig davon, welcher Ligand als erster gewählt wird: Die gegenseitige Beeinflussung zweier an dasselbe Metallion koordinierter Liganden hält sich die Waage, d. h. die Koordinationsfähigkeit jedes der Liganden an den Me-1:1-Komplex des anderen ändert sich, verglichen mit der Koordination an das «freie» Metallion im selben Maße.

1.2. Komplexbildung bei Metallionen mit «freien» Koordinationsstellen

1.2.1. MeL_n -Komplexe

Im folgenden soll zuerst der Spezialfall eines («ternären») Komplexes betrachtet werden, bei dem derselbe Ligand zweimal (oder auch öfters) an ein Metallion koordiniert, also Gleichgewichte der Art (7), (8) usw.:



²⁵ J. BJERRUM, *Chem. Rev.* 46 (1950) 381; vgl. ²².

²⁶ J. BJERRUM und P. ANDERSON, *Kgl. Danske Videnskab Selskab Math.-fys. Medd.* 7 (1945) 22; vgl. ²².

²⁷ a) L. E. MALEY und D. P. MELLOR, *Austral. J. Sci. Res.* 2A (1949) 92; b) *Nature* 159 (1947) 370; vgl. ²².

Dabei gilt die Regel, daß $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} > K_{\text{MeL}_2}^{\text{MeL}}$ usw. ist (vgl. Tabelle 2 und ^{22, 28}).

Nach Tabelle 2³³ beträgt $\Delta \log K$ für neutrale, einzählige N-Liganden – in erster Näherung offenbar unabhängig von der Art des Metallions – etwa –0,6. Für zweizählige Chelatbildner verdoppelt sich dieser Wert etwa, und zwar sowohl bei N- als auch bei O-Liganden, obwohl die Koordination der letzteren mit einer Ladungsänderung verbunden ist.

Wie zu erwarten, sind die Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K$ der en-Komplexe von Tabelle 2 viel kleiner als diejenigen von Tabelle 1: Im einen Fall sind noch «freie» Koordinationsstellen am Metallion vorhanden, während im anderen eine Verdrängung bereits koordinierter Ligandstellen die Voraussetzung für die Koordination von en ist.

1.2.2. Ternäre Komplexe

Als Beispiel für die Ausbildung ternärer Komplexe durch Koordination eines Liganden an einen Metallkomplex mit «freien» Koordinationsstellen soll uns die

²⁸ Ausnahmen sind die Fe^{2+} -2,2'-Bipyridin-Komplexe²⁹, die Fe^{2+} ,³⁰ und Fe^{3+} -1,10-Phenanthrolin-Komplexe³¹, sowie die Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexe von 3-Mercapto-1,3-diphenyl-prop-2-en-1-on³².

²⁹ J. H. BAXENDALE und P. GEORGE, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 55; vgl. ²².

³⁰ A. A. SCHILT, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1546; vgl. ²².

³¹ H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1953, 3192; G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1643.

³² S. H. H. CHASTON und S. E. LIVINGSTONE, *Austr. J. Chem.* 19 (1966) 2035.

³³ Die Liganden von Tabelle 2 wurden unter dem Gesichtspunkt der Ähnlichkeit mit den im folgenden untersuchten Liganden ausgewählt.

Koordination von Imidazol (Im) an Me^{2+} -Glycylglycin-Komplexe (MeGG) – entsprechend (9) – dienen.



Die Gleichgewichtskonstante für den ternären Cu^{2+} -Komplex wurde von KOLTUN, FRIED und GURD¹³, diejenige für den entsprechenden Ni^{2+} - und Cd^{2+} -Komplex von TANG und LI³⁴ bestimmt. Diese Werte für $\log K_{\text{MeGG} \cdot \text{Im}}^{\text{MeGG}}$ sind mit denjenigen der Me^{2+} -Imidazol-1:1-Komplexe ($\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$) in Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 4 enthält die Werte für $K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$, $K_{\text{MeIm}}^{\text{MeIm}}$, usw. entsprechend (7) und (8).

Tabelle 3. Vergleich der Stabilitätskonstanten der ternären Me^{2+} -Glycylglycin-Imidazol-Komplexe und der entsprechenden Me^{2+} -Imidazol-Komplexe

Me^{2+}	$\log K_{\text{MeGG} \cdot \text{Im}}^{\text{MeGG}}$	$\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$	$\Delta \log K$
Ni	3,16 ³⁴	3,27 ³⁵	− 0,1
Cu	3,85 ¹³	4,20 ³⁶	− 0,35
Cd	2,78 ³⁴	2,80 ³⁷	0

Tabelle 4. Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Imidazol-Komplexe verschiedener Zusammensetzung

Me^{2+}	Lit.	K_1^a	K_2^a	K_3^a	K_4^a	K_5^a	K_6^a	$\Delta \log K^b$
Ni	³⁵	3,27	2,68	2,15	1,65	1,12	0,52	− 0,55
Cu	³⁶	4,20	3,42	2,88	2,05	—	—	− 0,72
Cd	³⁷	2,80	2,10	1,55	1,13	—	—	− 0,56

a) K_1 bis K_6 sind Abkürzungen der Ausdrücke $\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$ bis $\log K_{\text{MeIm}}^{\text{MeIm}}$.

b) Vgl. Fußnote b) von Tabelle 2.

Bei den Beispielen von Tabelle 3 und 4 beträgt zwar KZ je nach Zentralatom 4 oder 6⁶, jedoch sind in allen drei Fällen von Tabelle 3 die Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K = -0,35$ bis 0 entsprechend (3) bzw. (6) verglichen mit den Werten aus Tabelle 4 – $\Delta \log K = -0,72$ bis $-0,56$ – erstaunlich klein. Dies deutet auf eine besondere Stabilität dieser ternären Komplexe hin.

Tatsächlich haben DEWITT und WATTERS⁸ und KIDA¹⁰ sowie MARTIN und R. A. PÂRIS³⁸ festgestellt, daß ternäre Komplexe stabiler sind, als man erwarten würde. So bestimmten R. A. PÂRIS *et al.*³⁹ unter anderen z.B. die Stabilitätskonstante für (10) zu $\log \beta = \log \left(\frac{[\text{CuSS} \cdot \text{G}]}{[\text{Cu}][\text{SS}][\text{G}]} \right) = 16,04$ (vgl. auch ⁴⁰).

³⁴ P. TANG und N. C. LI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 1606.

³⁵ N. C. LI, T. L. CHU, C. T. FUJII und J. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 859.

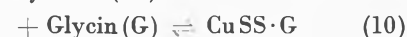
³⁶ W. L. KOLTUN, R. N. DEXTER, R. E. CLARK und F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4188.

³⁷ C. TANFORD und M. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 434.

³⁸ R. P. MARTIN und R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 3170.

³⁹ M. BONNET und R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 747.

⁴⁰ R. P. MARTIN und R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 80.



Weitere von diesen Autoren⁴⁰ bestimmte Konstanten sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Stabilitätskonstanten⁴⁰ der Cu^{2+} -Komplexe von 5-Sulfosalicylsäure (SS) und Glycin (G)

Ligand	$\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$	$\log K_{\text{CuL}_2}^{\text{Cu}}$	$\log \beta_2$
SS	8,91	6,95	15,86
G	8,33	6,87	15,20

PÂRIS *et al.*³⁹ kommen zu ihrer Aussage durch Betrachtung des Gleichgewichtes (11):

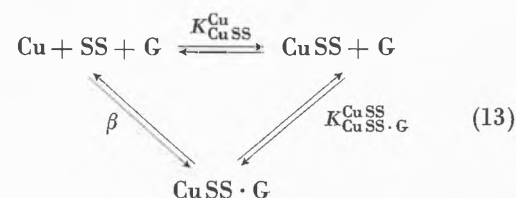


Es gilt die Konstante $X = \frac{[\text{CuSS} \cdot \text{G}]^2}{[\text{Cu}(\text{SS})_2] \cdot [\text{CuG}_2]} = \frac{\beta^2}{\beta_2^{\text{SS}} \cdot \beta_2^{\text{G}}}$, d. h.

$$\log X = 2 \log \beta - (\log \beta_2^{\text{G}} + \log \beta_2^{\text{SS}}) \quad (12)$$

Dabei ist die Größe $\log X$ ein Maß für die Stabilität des ternären Komplexes; sie beträgt in diesem Fall 1,02 log-Einheiten, d. h. das Gleichgewicht (11) verschiebt sich nach rechts, es wird der ternäre Komplex gebildet. Wesentlich ist nun aber, daß dessen Ausbildung in stärkerem Maß erfolgt, als es nach der Statistik zu erwarten wäre. Wie KIDA¹⁰ (vgl. auch ⁸) zeigt, beträgt der statistische Wert von $X = 4$, somit ist $\log X = 0,6$.

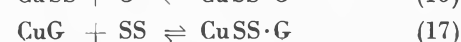
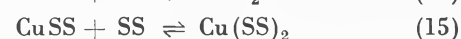
Eine andere Möglichkeit, die Stabilitätszunahme deutlich zu machen – sie bildet den Übergang zu unserer Betrachtungsweise –, ergibt sich, wenn man auf Grund des Gleichgewichtsschemas (13) die Stabilitätskonstante $K_{\text{CuSS} \cdot \text{G}}^{\text{CuSS}}$ berechnet.



Es gilt:

$$\log K_{\text{CuSS} \cdot \text{G}}^{\text{CuSS}} = \log \beta - \log K_{\text{CuSS}}^{\text{Cu}} = 16,04 - 8,91 = 7,13.$$

Entsprechend findet man für $\log K_{\text{CuG} \cdot \text{SS}}^{\text{CuG}} = 7,71$. Vergleicht man nun die Stabilitätskonstante des Gleichgewichtes (14) mit der von (16) und die von (15) mit der von (17), so erhält man als Differenz 0,26 bzw. 0,76



log-Einheiten, d.h. in beiden Fällen ist die Ausbildung des ternären Komplexes begünstigt. Die Summe dieser Differenzen ergibt wiederum den von PARIS *et al.*³⁹ angegebenen Wert von $\log X = 1,02$ ⁴¹.

Berechnet man nun allerdings $\Delta \log K$ entsprechend (3) bzw. (6) – d.h. es wird die Komplexbildung des Liganden mit «freiem» Cu^{2+} und einem Cu^{2+} -Komplex mit «freien» Koordinationsstellen verglichen –, so findet man den Wert $-1,2$, d.h. die Stabilitätskonstanten entsprechend (7) sind um 1,2 log-Einheiten größer als diejenigen von (16) und (17); die Komplexbildung mit «freiem» Cu^{2+} ist eindeutig bevorzugt.

Auffallend ist nun einmal die große Stabilitätsdifferenz von $\Delta \log K = -1,2$, verglichen mit den Beispielen von Tabelle 3 ($\Delta \log K = -0,35 - 0$), und zum anderen, daß der Wert von $-1,2$ gerade ungefähr der Stabilitätsabnahme entspricht, die man auf Grund von Tabelle 2 für zweizählige – einfach negativ geladene – Chelatbildner erwartet.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Me^{2+} -Glycylglycin-Imidazol-Komplexen der Tabelle 3 und dem Cu^{2+} -5-Sulfosalicylsäure-Glycin-Komplex scheint uns darin zu bestehen, daß es sich im ersten Fall um die Koordination des neutralen Imidazols und im anderen um die des negativ geladenen Glycins an den jeweiligen Me^{2+} -1:1-Komplex handelt.

Um diese Annahme zu überprüfen, untersuchten wir die Komplexbildung zwischen Me^{2+} bzw. den entsprechenden Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexen – die zwei oder mehr «freie» Koordinationsstellen besitzen – mit neutralen und negativ geladenen Komplexbildnern (N- bzw. O-Liganden).

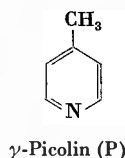
2. Untersuchungen an ternären Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1-Komplexen

Wir führten vergleichende Untersuchungen über die Koordination eines Liganden an «freie» Metallionen einerseits und an die entsprechenden Me^{2+} -2,2'-Bipyridin (= Bipy)-1:1-Komplexe andererseits durch, indem wir die Stabilitätskonstanten der Gleichgewichte (18) $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = [\text{MeL}]/[\text{Me}][\text{L}]$ und (19) $K_{\text{MeBipyL}}^{\text{Me Bipy}} = [\text{MeBipyL}]/[\text{MeBipy}][\text{L}]$ bestimmten.

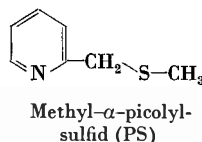


Um Vergleichsmöglichkeiten zwischen verschiedenen Metallionen bzw. Liganden zu erhalten, wurde die Komplexbildung von Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} und deren Bipy-Komplexen mit den Liganden $\text{L} = \gamma$ -Picolin (P), Methyl- α -picolyl-sulfid (PS) und 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (AHT) – aus Gründen der Löslichkeit in 50-prozentigem Dioxan – untersucht.

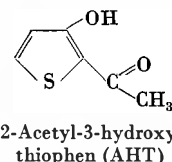
⁴¹ Dies muß so sein, da außer (12) auch gilt $\log X = (\log K_{\text{MBA}}^{\text{MB}} - \log K_{\text{MA}_3}^{\text{MA}}) + (\log K_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}_3}^{\text{MB}})$.



γ -Picolin (P)



Methyl- α -picolyl-sulfid (PS)



2-Acetyl-3-hydroxythiophen (AHT)

2.1. Zum Ausbildungsgrad der Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexe

Die Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexe in wässriger Lösung wurden von ANDEREGG⁴² bestimmt. Um eine Stabilitätsänderung infolge Veränderung des Lösungsmittels abschätzen zu können, bestimmten wir die Aciditätskonstante von Bipy in 50-prozentigem wässrigem Dioxan zu $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 3,56 \pm 0,01$ ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$). In Wasser erhielten wir $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 4,48 \pm 0,01$ (ANDEREGG⁴²; 4,49).

Auf Grund der Basizitäts- und Komplexstabilitätsabnahme bei γ -Picolin und Methyl- α -picolyl-sulfid (Tabelle 6 und 7) beim Übergang von H_2O zu 50-prozentigem Dioxan schätzen wir die Stabilitätsabnahme der Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexe auf etwa $1/2 \cdot \Delta pK_{\text{HL}}^{\text{H}} \cong 0,5$. Mit den um diesen Betrag erniedrigten Stabilitätskonstanten⁴² berechneten wir die Anteile an freiem Metallion, die sich auf den tiefsten bei der Auswertung verwendeten pH-Wert und die kleinste verwendete Me^{2+} - bzw. Bipy-Konzentration beziehen, d.h. auf die ungünstigsten Bedingungen für die Ausbildung des jeweiligen Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes. Die freie Metallionenkonzentration ist dann bei $\text{Zn}^{2+} \leq 5\%$, bei $\text{Co}^{2+} \leq 2\%$ und bei Ni^{2+} bzw. $\text{Cu}^{2+} \leq 0,7\%$, d.h. bei der Zusammengabe von Me^{2+} : Bipy = 1:1 bilden sich die Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexe praktisch vollständig aus. Letzteres wurde bei den Titrationen durch die Art der Protonenfreisetzung bestätigt, indem unter den Versuchsbedingungen die Titration von HClO_4 in Gegenwart von Me^{2+} und Bipy im ausgewerteten pH-Gebiet innerhalb der Versuchsgenauigkeit dieselbe Kurve ergab wie diejenige von HClO_4 allein.

2.2. Bestimmung der Aciditäts- und Komplexstabilitätskonstanten⁴³

γ -Picolin, Methyl- α -picolyl-sulfid und 2-Acetyl-3-hydroxythiophen sind schwache Basen bzw. Säuren, deren $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ -Werte – aus Löslichkeitsgründen – in 50-prozentigem wässrigem Dioxan potentiometrisch ermittelt wurden. Jeweils 50 ml einer an HClO_4 $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, an γ -Picolin bzw. Methyl- α -picolyl-sulfid (bzw. Bipy, vgl. Abschnitt 2.1) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und an NaClO_4 $0,1 \text{ M}$ Lösung sowie 50 ml derselben Lösung, jedoch ohne Ligand, wurden unter N_2 mit $0,1 \text{ N}$ NaOH titriert (vgl. z.B. Abb. 1). Dieselben Lösungen, jedoch mit $[\text{HClO}_4] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, wurden bei AHT verwendet (vgl. Abb. 2). Aus dem Neutralisationsgrad α für verschiedene pH-Werte ermittelten wir die $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ -Werte bei 25° und Ionenstärke $I = 0,1$ (Tabellen 6 bis 8).

⁴² G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2397.

⁴³ Reagenzien und Apparate: 2-Acetyl-3-hydroxythiophen wurde uns von Dr. H. J. JAKOBSEN⁴⁴ (Department of Organic Chemistry, University of Aarhus, Dänemark) zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken. – Methyl- α -picolyl-sulfid wurde nach⁴⁵ hergestellt, γ -Picolin, 2,2'-Bipyridin sowie die Metallperchlorate von Fluka AG, Buchs, bezogen. Die Metallionenkonzentration dieser Salze wurde mit Komplexon III (EDTA) acidimetrisch bestimmt (vgl. ⁴⁶). – Die Titrationen wurden mit einem Metrohm-Potentiograph E 336 und Metrohm-UX-Glaselektroden durchgeführt.

⁴⁴ H. J. JAKOBSEN und S.-O. LAWESSON, *Tetrahedron* 21 (1965) 3331.

⁴⁵ K. KAHMANN, H. SIGEL und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1754.

⁴⁶ G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 459.

Wird in den oben beschriebenen Lösungen ein Teil des NaClO_4 unter Beibehaltung der Ionenstärke durch $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ bzw. durch $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Bipy} = 1:1$ ($[\text{Co}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bis $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ – je nach Me^{2+} bzw. Ligand) ersetzt, so wird durch die Komplexbildung das Puffergebiet gegenüber dem freien Liganden gesenkt (Abb. 1 und 2). Bei der Auswertung der Titrationskurven unter Berücksichtigung der Hydrolysekurven der entsprechenden Metallionen erhält man die diesem Puffergebiet entsprechenden pK'_A -Werte, aus denen sich mit Hilfe der folgenden Gleichung⁴⁷ die Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Ligand-1:1- bzw. (Me^{2+} -Bipy)-Ligand-1:1-Komplexe berechnen lassen (vgl. Tabelle 6, 7 und 8):

$$K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{L}]} = \frac{K'_A - K_{\text{HL}}^{\text{H}}}{K_{\text{HL}}^{\text{H}} \cdot [\text{Me}_{\text{tot}}^{2+}]}$$

Bei den stabileren Cu^{2+} -AHT-1:1- bzw. (Cu^{2+} -Bipy)-AHT-1:1-Komplexen wurden die Stabilitätskonstanten mit Hilfe von 1:1-Titrations ($[\text{Cu}^{2+}] = [\text{AHT}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; vgl. die schon erwähnten Lösungen) bestimmt; die Berechnung (vgl. ⁴⁷) erfolgte nach der Gleichung

$$K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{L}]} = \frac{(\Delta H'/n) \cdot ([\text{H}^+]/K_{\text{HL}}^{\text{H}} + 1)}{c \cdot (1 - \Delta H'/n)^2}$$

Hierbei ist $c = [\text{L}_{\text{tot}}] = [\text{Cu}_{\text{tot}}^{2+}]$, n der Protonierungsgrad des freien Liganden beim jeweiligen pH, $\Delta H' = \Delta H/c$ (ΔH = Mehrverbrauch an NaOH in Gegenwart von Cu^{2+} , ausgedrückt als Konzentration im Titrationsvolumen, vgl. Tabelle 8).

Die Tabellen 6 bis 8 enthalten die Durchschnittswerte von jeweils mindestens drei unabhängigen Titrations. Die Reproduzierbarkeit betrug bei $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} > 1,5$ mindestens 0,05, bei $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} < 1,5$ etwa 0,1 log-Einheiten.

2.3. Ergebnisse

Die Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ der Me^{2+} -1:1-Komplexe nach (18) ließen sich – wie erwähnt – durch Titration des Liganden in Gegenwart eines Überschusses an Metallion aus der Senkung des Puffergebietes berechnen (vgl. 2.2). Auf Grund der großen Stabilität der Me^{2+} -1:1-Bipyridin-Komplexe (vgl. 2.1) konnte bei den ternären Komplexen die Bestimmung der Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeBipyL}}^{\text{MeBipy}}$ (19) in derselben Weise durchgeführt werden, d.h. es wurde zum jeweiligen Liganden an Stelle des «freien» Metallions ein Überschuß des Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexes zugefügt und wiederum die Senkung des Puffergebietes ausgewertet.

In Abb. 1 ist die Titration von γ -Picolin – als Beispiel für einen N-Liganden – in Gegenwart eines Metallionenüberschusses dargestellt. Zum Vergleich ist die Titration mit Cu^{2+} -Bipy mit aufgezeichnet; die geringere Senkung des Puffergebietes verglichen mit derjenigen ohne Bipy-Zusatz ist deutlich, d.h. der (Cu^{2+} -Bipy)- γ -Picolin-1:1-Komplex ist weniger stabil als der Cu^{2+} - γ -Picolin-1:1-Komplex. Der besseren Übersicht wegen wurden die übrigen (Me^{2+} -Bipy)-Titrationskurven in Abb. 1 nicht mit dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind für γ -Picolin in Tabelle 6 und für den Chelatbildner Methyl- α -picolyl-sulfid mit N und S als Haftstellen in

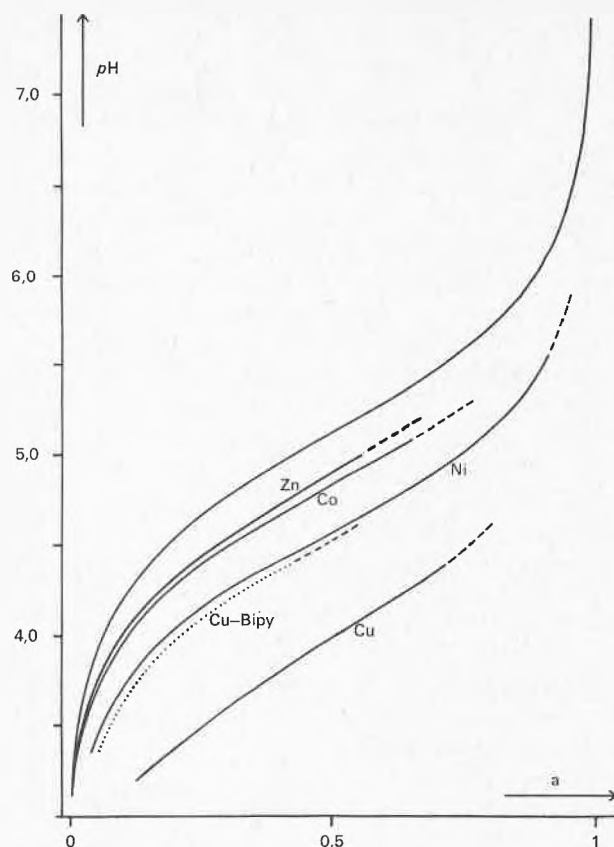


Abb. 1. Neutralisationsgrad a in Abhängigkeit vom pH für eine $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ - γ -Picolin-Lösung in 50prozentigem wäßrigem Dioxan, allein bzw. in Gegenwart von Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} (je $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; durchgezogene Linien) sowie in Gegenwart des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes ($2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, punktierte Linie), $I = 0,1$, $t = 25^\circ$. – Geringere Senkung des Puffergebietes von γ -Picolin durch Cu^{2+} -Bipy verglichen mit «freiem» Cu^{2+}

Tabelle 6. Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$ [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{\text{MeBipyP}}^{\text{MeBipy}}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe von γ -Picolin (P) sowie die Aciditätskonstante K_{HP}^{H} des Liganden in 50prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$); zum Vergleich die Werte von K_{HP}^{H} und $K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$ in Wasser als Lösungsmittel⁴⁵

$pK_{\text{HP}}^{\text{H}}$ Me^{2+}	Lösungsmittel:			
	Wasser	50prozentiges wäßriges Dioxan		
	6,18	$5,11 \pm 0,03$		
	$\log K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$	$\log K_{\text{MeBipyP}}^{\text{MeBipy}}$	$\log K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$	$\Delta \log K$
Co	—	1,3	1,53	—0,2
Ni	2,11	1,83	2,03	—0,2
Cu	2,88	2,09	2,70	—0,6
Zn	1,40	1,2	1,42	—0,2

Tabelle 7 zusammengestellt; zum Vergleich (vgl. 2.1) sind die Konstanten $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ und $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ für Wasser als Lösungsmittel mit angegeben⁴⁵.

Die Stabilitätskonstanten des O-Chelatbildners 2-Acetyl-3-hydroxythiophen wurden für Co^{2+} , Ni^{2+} und

⁴⁷ Vgl. H. SIGEL und H. BRINTZINGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1701.

Tabelle 7. Stabilitätskonstanten K_{MePS}^{Me} [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{MeBipyPS}^{Me}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe von Methyl- α -picolyl-sulfid (PS) sowie die Aciditätskonstante K_{HPS}^H des Liganden in 50prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$); zum Vergleich die Werte von K_{HPS}^H und K_{MePS}^{Me} in Wasser als Lösungsmittel⁴⁵

pK_{HPS}^H Me^{2+}	Lösungsmittel:		$\log K_{MePS}^{Me}$	$\Delta \log K$
	Wasser	50prozentiges wäßriges Dioxan		
	4,64	$3,77 \pm 0,03$		
	$\log K_{MePS}^{Me}$	$\log K_{MeBipyPS}^{Me}$	$\log K_{MePS}^{Me}$	
Co	—	1,1	1,1	~ 0
Ni	2,06	1,69	1,97	$-0,3$
Cu	3,27	1,92	2,90	$-1,0$
Zn	< 1	1,1	1,1	~ 0

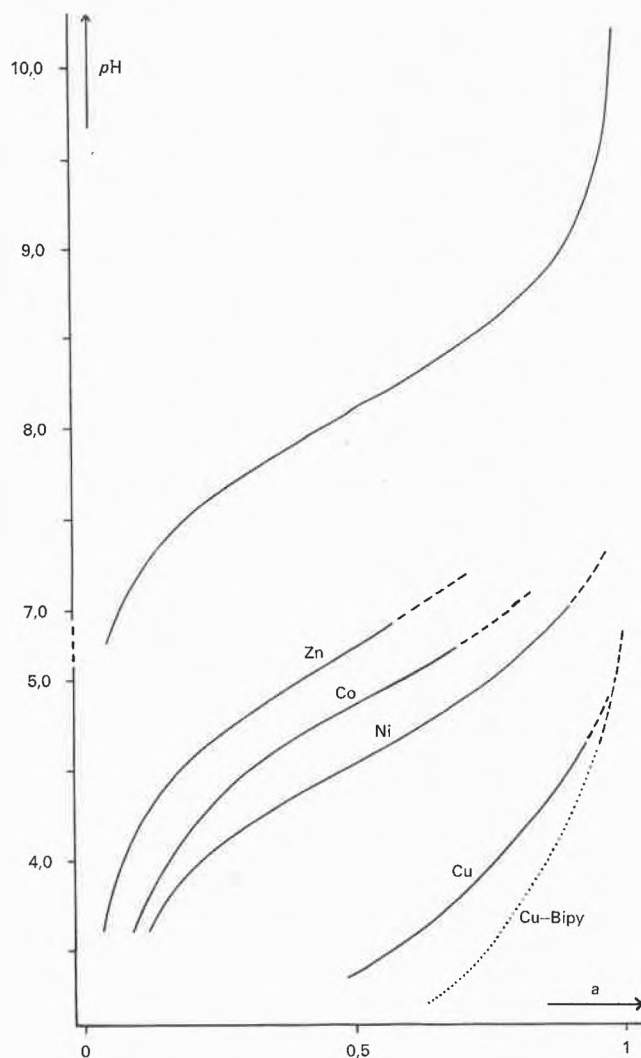


Abb. 2. Neutralisationsgrad a in Abhängigkeit vom pH für eine $1,2 \cdot 10^{-3} M$ 2-Acetyl-3-hydroxythiophen-Lösung in 50prozentigem wäßrigem Dioxan, allein bzw. in Gegenwart von Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (je $1,2 \cdot 10^{-2} M$) und Cu^{2+} ($1,2 \cdot 10^{-3} M$, durchgezogene Linien) sowie in Gegenwart des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes ($1,2 \cdot 10^{-3} M$, punktierte Linie), $I = 0,1$, $t = 25^\circ$. — Stärkere Senkung des Puffergebietes von 2-Acetyl-3-hydroxythiophen durch Cu^{2+} -Bipy verglichen mit «freiem» Cu^{2+} . Die Titrationskurven mit Zn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} sind praktisch identisch mit denjenigen für die entsprechenden Bipyridin-1:1-Komplexe

Zn^{2+} ebenfalls durch Titration in Gegenwart eines Me^{2+} - bzw. (Me^{2+} -Bipy)-Überschusses bestimmt, diejenigen der stabileren Cu^{2+} -Chelate durch 1:1-Titrationsen (vgl. 2.2). Die Titrationskurven sind in Abb. 2 dargestellt, dabei fallen für Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} die Kurven für die Titration mit dem «freien» Metallion und mit Me^{2+} -Bipy praktisch zusammen, d.h. in diesen Fällen ist die Anlagerungstendenz von AHT an die «freien» Koordinationsstellen im Me^{2+} -Bipy-Komplex praktisch genauso groß wie diejenige an das «freie» Metallion; dies ist sehr erstaunlich. Noch auffallender ist, daß durch die Titration mit Cu^{2+} -Bipy eine größere Senkung des Puffergebietes erhalten wird als durch diejenige mit «freiem» Cu^{2+} ; in diesem Fall ist die Koordinationsstendenz von AHT mit den «freien» Koordinationsstellen des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes sogar noch größer als diejenige mit «freiem» Cu^{2+} . Die berechneten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 8 aufgeführt⁴⁸.

Tabelle 8. Stabilitätskonstanten K_{MeAHT}^{Me} [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{MeBipyAHT}^{Me}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe mit 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (AHT) in 50prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$)⁴⁸. Aciditätskonstante des Liganden $pK_{HAHT}^H = 8,11 \pm 0,02$

Me^{2+}	$\log K_{MeBipyAHT}^{Me}$	$\log K_{MeAHT}^{Me}$	$\Delta \log K$
Co	5,20	5,13	~ 0
Ni	5,39	5,44	~ 0
Cu	8,32	7,86	$+0,5$
Zn	4,86	4,86	0

2.4. Diskussion

Auf Grund der $\Delta \log K$ -Werte von Tabelle 2 würde man für die Anlagerung des einzähnigen γ -Picolins an einen Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex [Gleichgewicht (19)] eine um etwa 0,6 log-Einheiten kleinere Konstante voraussagen als für die Komplexbildung zwischen «freiem» Me^{2+} und γ -Picolin (18). Die Differenz zwischen den gefundenen Stabilitätskonstanten der ternären und der binären Komplexe beträgt wenigstens im Falle von Cu^{2+} gerade $-0,6$ log-Einheiten, bei Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} dagegen beträgt sie nur etwa $-0,2$ (Tabelle 6). Betrachtet man die Stabilität der ternären Komplexe entsprechend Gleichgewicht (11) — d.h. nach R. A. PÄRIS *et al.*³⁹ —, so hält sich dieses im Falle von Cu^{2+} wohl die Waage, im Fall von Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} dagegen wird es etwas nach rechts verschoben sein, d.h. die gemischten Komplexe wären in diesen Fällen etwas stabiler als die einfachen.

Führt man denselben Vergleich bei den Komplexen des zweizähnigen, ebenfalls ungeladenen Methyl- α -picolyl-sulfids durch, so findet man für Cu^{2+} $\Delta \log K = -1,0$

⁴⁸ Zur Größe der Konstanten in 10prozentigem wäßrigem Dioxan vgl. S. PETRI, H. SIGEL und H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1612.

(Tabelle 7); dieser Wert entspricht wiederum etwa dem, was man auf Grund von Tabelle 2 erwarten würde. Die Stabilitätsdifferenzen der Komplexe mit Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind auch hier kleiner (Tabelle 7); dies bedeutet wohl, daß auch in diesen Fällen das Gleichgewicht (11) etwas nach rechts verschoben ist, bzw. daß die ternären Komplexe stabiler sind als die MeL_2 -Komplexe.

Besonders überraschend sind nun die Ergebnisse mit dem O-Chelatbildner 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (Tabelle 8). Bei den Metallionen Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind die Stabilitätsdifferenzen zwischen den ternären und den binären Komplexen etwa null, d.h. AHT wird an die «freien» Koordinationsstellen in den Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexen gleich fest koordiniert wie an die «freien» Metallionen. Die Stabilitätszunahme ($\Delta \log K = +0,5$) bei den Cu^{2+} -Komplexen ist noch überraschender, bedeutet dies doch, daß AHT in einer Lösung, die «freie» Cu^{2+} -Ionen und den Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex in gleichen Konzentrationen enthält, sich vorzugsweise an den letzteren koordiniert. Das Gleichgewicht (11) ist in diesem Fall sicherlich bei allen vier untersuchten Metallionen auf die rechte Seite verschoben, da für die Komplexe von 2,2'-Bipyridin $K_{\text{Me Bipy}}^{\text{Me}} > K_{\text{Me (Bipy)}_2}^{\text{Me Bipy}}$ ⁴² ist und dasselbe auch für den 1:1- bzw. 1:2-Komplex mit AHT – entsprechend den Werten von Tabelle 2 für Salicylaldehyd – angenommen werden darf⁴⁹, so daß $\log X$ (12) sowohl für die Cu^{2+} - als wohl auch für die Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe größer wird, als es dem statistischen Wert von 0,6 log-Einheiten (vgl.^{8,10}) entspricht.

Die Befunde mit AHT ließen sich an weiteren O-Liganden – Hydrogenphosphat, Adenosin-5'-monophosphat und Adenosin-5'-triphosphat – bestätigen. Insbesondere konnten wir an diesen Liganden ebenfalls eine Stabilitätszunahme für die Cu^{2+} -Komplexe um $\Delta \log K = +0,5$ nachweisen⁵⁰.

Versucht man, die Befunde zusammenzufassen, so scheint folgendes von besonderer Bedeutung:

1. Solange der zweite zu koordinierende Ligand nicht mehr «Zähne» aufweist als der Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex «freie» Koordinationsstellen, sind die beobachteten – positiven oder negativen – Stabilitätsunterschiede $\Delta \log K$ (6) offenbar relativ gering, unabhängig davon, ob es sich z.B. um einzähnige Liganden, wie γ -Picolin bzw. Hydrogenphosphat, oder um zweizähnige Liganden, wie Methyl- α -picolyl-sulfid bzw. 2-Acetyl-3-hydroxythiophen, handelt.
2. Von Bedeutung für die Koordinationsfähigkeit des zweiten Liganden an den Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplex ist dagegen offenbar, ob es sich um einen N- oder O-

Liganden handelt⁵¹, vielleicht auch, ob er neutral oder negativ geladen ist.

3. Entsprechend Gl. (6) ist der Einfluß zweier koordinierter Liganden in einem ternären Komplex wechselseitig. Für den konkreten Fall z. B. des Cu^{2+} -Bipyridin-2-Acetyl-3-hydroxythiophen-Komplexes heißt das, daß die beobachtete Stabilitätszunahme $\Delta \log K$ beim Vergleich der Koordination von 2-Acetyl-3-hydroxythiophen an Cu^{2+} -Bipyridin bzw. «freies» Cu^{2+} genauso groß ist wie beim Vergleich der Anlagerung von 2,2'-Bipyridin an den Cu^{2+} -2-Acetyl-3-hydroxythiophen-1:1-Komplex bzw. an «freies» Cu^{2+} .
4. Ein weiterer neuer und wesentlicher Befund scheint uns damit gegeben, daß mit Cu^{2+} als Zentralion die Unterschiede immer besonders deutlich hervortreten, d.h. daß der Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex besonders gut «zu unterscheiden» vermag, ob ein N- oder ein O-Ligand koordiniert werden soll; entsprechend ist im ersteren Fall die Stabilitätsabnahme ($\Delta \log K$ negativ) und im zweiten Fall die Stabilitätszunahme ($\Delta \log K$ positiv) besonders groß, verglichen mit den Befunden an den übrigen untersuchten Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexen.
5. Interessant dürften die vorliegenden Befunde auch im Hinblick auf reaktionsmechanistische Betrachtungen sein, da sie zeigen, daß die Stabilität ternärer Komplexe offenbar in vielen Fällen größer ist, als es nach rein statistischen Überlegungen zu erwarten wäre.

3. Zur Stabilität ternärer Cu^{2+} -Komplexe

Nach Abschluß dieser Untersuchungen an ternären Komplexen verschiedener Metallionen erschien eine Arbeit über ternäre Cu^{2+} -Komplexe von L'HEUREUX und MARTELL⁵². Diese Autoren untersuchten ebenfalls die Anlagerung von verschiedenen O-Liganden an den Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplex; sie fanden – in guter Übereinstimmung mit unseren Befunden – eine Stabilitätszunahme von $\Delta \log K \cong 0,5$ entsprechend Gl. (6). Ihre Ergebnisse sind – zusammen mit einem Teil der unsrigen, Nr. 6, 8 und 9 – in Tabelle 9 (Nrn. 1 bis 5) wiedergegeben.

In einer weiteren, kürzlich erschienenen Arbeit untersuchten SCHARFF und M. R. PÂRIS⁵³ den ternären Cu^{2+} -1,10-Phenanthrolin-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-Komplex; sie fanden, daß auch hier das Gleichgewicht entsprechend (11) nach rechts verschoben, d.h. der ternäre Komplex stabiler ist ($\log X = 3,71$). Berechnet man aus den Angaben⁵⁴ dieser Autoren entsprechend

⁴⁹ $\log K_{\text{Cu AHT}}^{\text{Cu}}$ und $\log K_{\text{Cu (AHT)}_2}^{\text{Cu AHT}}$ wurden von uns in anderem Zusammenhang in 30 prozentigem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel bestimmt; die Differenz beträgt – 1,4.

⁵⁰ Über die detaillierten Befunde an diesen Systemen werden wir gesondert berichten.

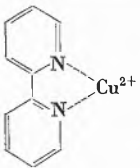
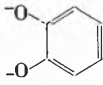
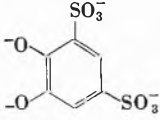
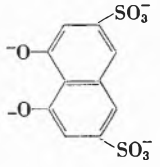
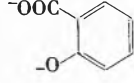
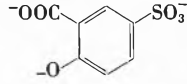
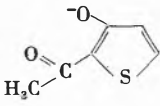
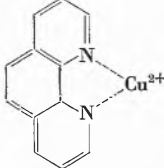
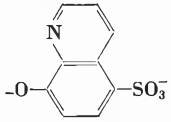
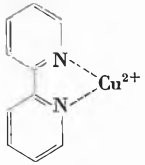
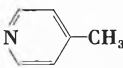
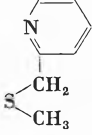
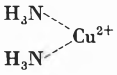
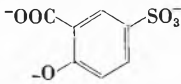
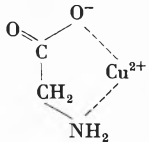
⁵¹ Möglicherweise erklärt dies, weshalb Cu^{2+} -(N-Ligand)-1:1-Komplexe den H_2O_2 -Zerfall besser katalysieren als Cu^{2+} -(O-Ligand)-1:1-Komplexe¹², da erstere mit HOO^- wohl einen stabileren ternären Komplex bilden.

⁵² G. A. L'HEUREUX und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 481.

⁵³ J.-P. SCHARFF und M. R. PÂRIS, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 263 (1966) 935.

⁵⁴ $\log \beta = 20,73$ [entsprechend (10)]; $\log K_{\text{Cu Phen}}^{\text{Cu}} = 9,16$ (vgl. ⁵³).

Tabelle 9. Stabilitätskonstanten $\log K_{\text{CuY} \cdot \text{L}}^{\text{CuY}}$ verschiedener ternärer Cu^{2+} -Komplexe sowie zum Vergleich $\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$ und die entsprechenden Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K$

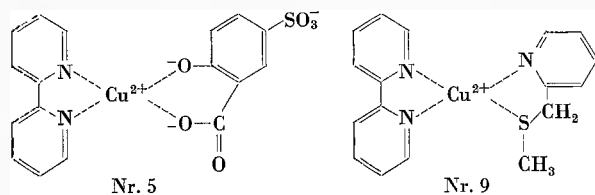
Nr.	Binärer Komplex CuY	Ligand L	Lit.	$\log K_{\text{CuY} \cdot \text{L}}^{\text{CuY}}$	$\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$	$\Delta \log K$
1			52	13,10	12,74	+ 0,4
2	dito		52	15,14	14,27	+ 0,9
3	dito		52	13,78	13,44	+ 0,3
4	dito		52	10,91	10,64	+ 0,3
5	dito		52	9,86	9,41	+ 0,5
6	dito		Tabelle 8	8,32	7,86	+ 0,5
7			53	11,57	11,57	0
8			Tabelle 6	2,09	2,70	- 0,6
9	dito		Tabelle 7	1,92	2,90	- 1,0
10			39	7,85	9,04	- 1,2
11		dito	39,40	7,71	8,91	- 1,2

(13) $\log K_{\text{Cu Phen}}^{\text{Cu Phen-HCS}}$, so erhält man nach (6) den in Tabelle 9 (Nr. 7) angegebenen Wert $\Delta \log K = 0$.

Da sie für das Folgende von Interesse sind, wurden auch die Werte des von R. A. PÂRIS *et al.*^{39, 40} untersuchten Cu^{2+} -5-Sulfosalicylsäure-Glycin-Komplexes (vgl. Abschnitt 1.2.2 und Tabelle 5) in Tabelle 9 (Nr. 11) aufgenommen. Die ebenfalls dort (Nr. 10) angegebenen Werte für den von BONNET und R. A. PÂRIS³⁹ untersuchten Cu^{2+} -(NH_3)₂-5-Sulfosalicylsäure-Komplex wurden wiederum entsprechend (13) aus den Daten⁵⁵ dieser Autoren berechnet.

L'HEUREUX und MARTELL⁵² erklären die größere Stabilität der ternären Cu^{2+} -Komplexe im wesentlichen – neben Entropie-Effekten infolge unterschiedlicher Hydratation – mit der günstigeren Coulomb-Wechselwirkung in den ternären Cu^{2+} -Bipyridin-O-Ligand-Komplexen verglichen mit derjenigen in Cu^{2+} -(O-Ligand)₂-Komplexen. Uns scheint nun, daß diese Erklärung nur teilweise befriedigt. Es ist nämlich auf Grund elektrostatischer Effekte zwar verständlich, daß ein O-Ligand einen Cu^{2+} -Bipyridin-Komplex einem Cu^{2+} -O-Ligand-Komplex vorzieht, kaum aber, daß dieser O-Ligand einen Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex gegenüber «freiem» Cu^{2+} bevorzugt.

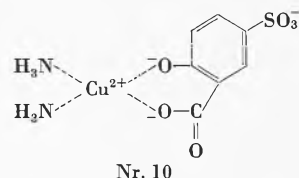
Mit Hilfe der Daten in Tabelle 9 soll nun versucht werden, weitere Hinweise auf theoretische Zusammenhänge zu gewinnen. In erster Linie ist offenbar für einen positiven $\Delta \log K$ -Wert entscheidend, daß die koordinierende Partikel ein O-Ligand ist. Die Zahl der negativen Ladungen, die dieser O-Ligand trägt, spielt hierbei anscheinend eine untergeordnetere Rolle. Die Bedeutung des O-Liganden für die Stabilität der ternären Komplexe zeigen die folgenden Beispiele aus Tabelle 9:



Die Koordination von 5-Sulfosalicylsäure an den Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex liefert einen positiven $\Delta \log K$ -Wert, diejenige von Methyl- α -picolyl-sulfid einen negativen. Für die Koordination eines zweizähligen «gemischten» O-N-Liganden ist demnach ein «mittlerer» $\Delta \log K$ -Wert zu erwarten. Tatsächlich findet man bei der Koordination von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Tabelle 9, Nr. 7) an «freies» Cu^{2+} und an Cu^{2+} -1,10-Phenanthrolin dieselben Stabilitätskonstanten, also wird $\Delta \log K = 0$.

Ebenso wie einerseits offenbar die Beteiligung eines O-Liganden für das Zustandekommen eines positiven $\Delta \log K$ -Wertes von Bedeutung ist, läßt sich anderer-

seits 2,2'-Bipyridin in diesem System nicht ohne weiteres durch einen anderen Liganden – auch nicht einen N-Liganden – ersetzen, wie der Vergleich der Beispiele Nr. 5 und Nr. 10 (Tabelle 9) zeigt. Beim Vergleich der Koordination von 5-Sulfosalicylsäure an den Cu^{2+} -(NH_3)₂-Komplex bzw. an «freies» Cu^{2+} ergibt sich $\Delta \log K = -1,2$. Ammoniak vermag also Bipy als N-Ligand nicht zu ersetzen. Derselbe Wert von $\Delta \log K = -1,2$ ergibt sich sogar aus Beispiel Nr. 11, indem man wiederum die Koordinationstendenz von 5-Sulfosalicylsäure, jetzt aber an den Cu^{2+} -Glycin-1:1-Komplex und an «freies» Cu^{2+} vergleicht, d.h. auch der Ersatz der beiden NH_3 -Molekeln durch das negativ geladene, O-haltige Glycin hat keine größere Stabilitätsdifferenz zur Folge.



Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden N-Liganden 2,2'-Bipyridin und NH_3 dürfte in zwei Punkten bestehen:

1. Bipy induziert am Cu^{2+} ein stärkeres Ligandfeld als Ammoniak.
2. Bipy bindet Cu^{2+} durch eine σ -Donorbindung, zugleich wird aber eine π -Bindung («back-donation») ausgebildet, d.h. Bipy liefert negative Ladung an Cu^{2+} , empfängt aber auch solche – auf dem so koordinierten Cu^{2+} bleibt die positive Ladung damit im wesentlichen erhalten. NH_3 dagegen verbindet sich mit dem Cu^{2+} nur in einer σ -Donorbindung und sättigt so dessen positive Ladung stärker ab.

Nach 1 hat die Koordination von Bipy wohl zur Folge, daß das in wäßriger Lösung verzerrt-oktaedrisch vorliegende Hexaquo-Kupferion in einen Cu^{2+} -Bipy-Komplex mit noch stärker verzerrter Oktaeder-Struktur übergeht, d.h. sich einer «tetragonal-planaren Struktur nähert» (vgl. auch⁵⁶). Der zweite Ligand findet damit bereits eine für seine Koordination günstigere Symmetrie vor als beim hydratisierten Cu^{2+} . Entscheidend dürfte aber sein, daß beim Cu^{2+} -Bipyridin-Komplex die positive Ladung nach wie vor auf dem Cu^{2+} konzentriert ist (Punkt 2), was für die Koordination von O-Liganden (Coulomb-Wechselwirkung) in Übereinstimmung mit der Interpretation von L'HEUREUX und MARTELL⁵² von Bedeutung ist. Diese beiden Effekte zusammen machen wohl die größere Koordinationstendenz von O-Liganden an den Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex, verglichen mit «freiem» Cu^{2+} , verständlich und erklären außerdem, weshalb zwei NH_3 -Molekeln nicht in der Lage sind, die Funktion einer Molekel Bipy zu übernehmen.

⁵⁵ $\log \beta = \log \left(\frac{[\text{Cu SS}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SS}][\text{NH}_3]^2} \right) = 15,60$;

$\log \beta_2^{\text{NH}_3} = \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} \right) = 7,75$ (vgl. ³⁹).

⁵⁶ H. C. FREEMAN, «Crystal Structure Studies of Cupric-peptide Complexes» in *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York 1966.

Eine weitere Stütze finden diese Überlegungen durch unsere Befunde an O-Liganden mit Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} . Mindestens bei Co^{2+} und Ni^{2+} bleibt das oktaedrische Ligandfeld des hydratisierten Me^{2+} bei der Koordination von 2,2'-Bipyridin erhalten, d.h. es ist im wesentlichen nur die Coulomb-Wechselwirkung für die Koordination des O-Liganden an den Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-Komplex entscheidend, was die gefundenen $\Delta \log K$ -Werte von etwa Null verständlich macht, während der größere $\Delta \log K$ -Wert bei den Cu^{2+} -Komplexen zusätzlich wohl noch auf den unter 1 erwähnten Effekt zurückzuführen ist⁵⁷.

Erklärungsbedürftig ist jedoch noch die Beobachtung, daß die $\Delta \log K$ -Werte für Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} , die man für die Anlagerung der neutralen – jedoch einen Dipol aufweisenden – Liganden γ -Picolin (Tabelle 6) und Methyl- α -picolyl-sulfid (Tabelle 7) an den jeweiligen Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplex findet, zwischen $-0,3$ und 0 log-Einheiten liegen; erwarten würde man dagegen (vgl. Tabelle 2) ungefähr $\Delta \log K = -1,2$ bis $-0,5$. Man ist versucht, diese relativ hohe Stabilität der ternären Komplexe mit Hilfe des Punktes 2 zu erklären, d.h. obwohl Bipy an die Metallionen koordiniert ist, ist die Ladungsdichte auf diesen Metallionen immer noch groß, jedoch wohl kaum größer als auf den freien Me^{2+} -Ionen. Da nun das Zentralatom durch die Koordination von Bipy räumlich teilweise abgeschirmt wird, ist diese Erklärungsmöglichkeit für neutrale Liganden etwas unbefriedigend, zumal bei Cu^{2+} die $\Delta \log K$ -Werte tatsächlich im Bereich von $-1,2$ bis $-0,5$ liegen.

Die Schwierigkeit einer Interpretation wird durch das folgende, von MARTIN und R.A. PÄRIS⁵⁸ untersuchte Beispiel noch unterstrichen: Für das Ni^{2+} -Glycin-Alanin-System liegt das Gleichgewicht entsprechend (11) rechts ($\log X = 1,30$), d.h. der ternäre Komplex ist stabiler. Aus den Angaben dieser Autoren⁶¹ lassen sich nach (13) die für einen Vergleich notwendigen Konstanten berechnen; man findet $\Delta \log K = \log K_{\text{NiAl}}^{\text{NiAl}} - \log K_{\text{NiGly}}^{\text{NiGly}} = 5,44 - 5,70 = -0,26$, während die Differenz von $\log K_{\text{NiGly}}^{\text{NiGly}} - \log K_{\text{NiGly}}^{\text{NiGly}} = 4,80 - 5,70 = -0,90$ ergibt, d.h. in einer Lösung, die zu gleichen Teilen den Ni^{2+} -Alanin- und den Ni^{2+} -Glycin-Komplex enthält, lagert sich freies Glycin vorzugsweise unter Ausbildung des ternären Komplexes an Ni^{2+} -Alanin an.

⁵⁷ Interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluß der Ionenstärke auf die Stabilität ternärer Komplexe: Sofern die Partikeln CuX_2 , CuY_2 und CuXY dieselbe Ladung tragen, bleibt die Stabilität mit zunehmender Ionenstärke gleich oder vergrößert sich etwas^{58,59}; tragen sie verschiedene Ladungen, wie es z.B. im von NÄSÄNEN, MERILÄINEN und LUKKARI⁶⁰ untersuchten Cu^{2+} -1,2-Diaminopropan-5-Sulfosalicylsäure-System der Fall ist, so hat die Ionenstärke offenbar einen viel größeren Einfluß; die Stabilität der ternären Komplexe nimmt mit steigender Ionenstärke verhältnismäßig stark ab, was wohl auf die größere Beeinflussung der Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

⁵⁸ R.-P. MARTIN und R.A. PÄRIS, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 3038.

⁵⁹ R. NÄSÄNEN und M. KOSKINEN, *Suomen Kemistilehti B* 40 (1967) 23.

⁶⁰ R. NÄSÄNEN, P. MERILÄINEN und S. LUKKARI, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 2384.

⁶¹ $\log \beta = 10,85$; $\log K_{\text{NiAl}}^{\text{NiAl}} = 5,41$ (vgl. ³⁸).

Zur Klärung der Frage nach den Faktoren, die die Bildung ternärer Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe beeinflussen, sind weitere Untersuchungen notwendig, wie etwa diejenige der Koordination von O- und N-Liganden an $\text{Me}^{2+}(\text{NH}_3)_2$ oder Me^{2+} -en. Ein Vergleich der Ergebnisse solcher Versuche – die im Gange sind – mit den vorliegenden an Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplexen wird sicherlich weitere Aufschlüsse bringen.

4. Biochemische Aspekte

Es ist bekannt, daß Metall-haltige Enzyme durch Zusatz von Komplexbildnern, wie z.B. 1,10-Phenanthrolin, gehemmt werden können^{4,62,63}. Solche Befunde wiesen auf die Bedeutung der «freien» Koordinationsstellen in Enzym-Metallionen-Komplexen hin⁴ und machten es wahrscheinlich, daß Enzym-katalysierte Reaktionen innerhalb von Enzym-Metallion-Substrat-Komplexen (EMS) ablaufen. Für mehrere Beispiele wurde dies tatsächlich bewiesen (vgl. z.B. ^{3,1}).

Nimmt man nun die Bedeutung solcher EMS-Komplexe als gegeben an, so stellen sich sofort drei wichtige koordinationschemische Probleme: 1. Wie kommt es, daß im Organismus das «richtige» Metallion am «richtigen Ort» koordiniert? – 2. Wie stark ist die Koordinationstendenz der verbleibenden «freien» Koordinationsstellen des Metallions? – 3. Wie wird das «richtige» Substrat an den «richtigen» Enzymkomplex gebunden?

Zur Beantwortung der ersten Frage gibt wohl die Hart-Weich-Regel von PEARSON⁶⁴ gewisse Hinweise. So wird z.B. das «weiche» Cu^+ das ebenfalls «weiche» S-Atom dem «harten» O-Atom als Ligandatome vorziehen, während das «harte» Mg^{2+} stabilere Komplexe mit «harten» O-Liganden bildet.

Für die zweite Frage ergeben sich Hinweise aus unseren Untersuchungen, die zeigen, daß die Koordinationstendenz eines nur teilweise besetzten Metallions gleich groß oder sogar größer sein kann als diejenige des «freien» Metallions – d.h. daß ternäre Komplexe sehr viel stabiler sein können, als es nach statistischen Überlegungen zu erwarten ist. Außerdem scheint es als nicht ausgeschlossen, daß eine Ligandengruppe eines Komplexbildners wie ATP durch einen N-Liganden wie z.B. 2,2'-Bipyridin aus der Koordinationssphäre eines Metallions verdrängt wird, ohne daß die Stabilität des noch über weitere Haftstellen verbundenen ATP-Metallion-Adduktes sich wesentlich verändert.

Diese Befunde deuten gleichzeitig aber auch eine Beantwortung der dritten Frage an, da sie – mindestens im Falle von Cu^{2+} – deutlich zeigen, daß die Koordinierung eines zweiten Liganden an einen Metallionen-Komplex durch den bereits koordinierten beeinflusst bzw. voraus-

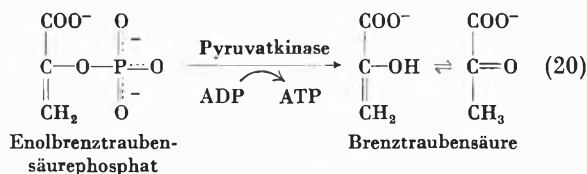
⁶² B.L. VALLEE, T.L. COOMBS und R.J.P. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 397.

⁶³ H. ERLÉNMEYER, J. BÄUMLER und W. ROTH, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 941.

⁶⁴ R.G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; *Science* 151 (1966) 172.

bestimmt wird. Wie allerdings ein binärer Me-Komplex z.B. von Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} bzw. dessen Ligand beschaffen sein muß, damit er dieselben auffallenden diskriminierenden Eigenschaften erhält wie z.B. der Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex, ist noch eine offene Frage.

Die biologische Bedeutung ternärer Komplexe läßt sich an dem kürzlich von MILDVAN und COHN³ postulierten Mechanismus für die Pyruvatkinase-Reaktion (20) (vgl. ⁶⁵) sehr augenfällig demonstrieren.



MILDVAN und COHN³ postulieren auf Grund ihrer Untersuchungen, daß im ersten Schritt das aktivierende Me^{2+} über eine Imidazolgruppe sowie eine weitere Haftstelle Y an das Enzym gebunden wird (Abb.3). Das Substrat Adenosin-5'-diphosphat (ADP) vereinigt sich nun mit dem Mn^{2+} -Enzym-Komplex zu einem ternären EMS-Komplex (Abb. 4a). Auch das Substrat Enolbrenztraubensäurephosphat koordiniert über die Phosphatgruppe mit dem Mn^{2+} -Enzym-Komplex zu einem EMS-Kom-

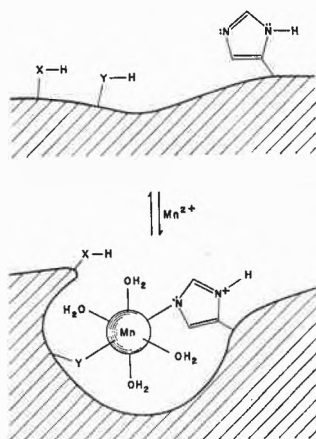


Abb. 3. "The formation of the binary complex in the pyruvate kinase reaction. Y represents an α -amino group or an atypical $-\text{SH}$ group⁶⁶. X-H represents an unidentified proton donor⁶⁷." Aus MILDVAN und COHN³

plex (Abb. 4b)⁶⁸. Durch Superposition der Strukturen der beiden ternären Komplexe (Abb.4) ergibt sich schließlich die Struktur des quaternären Enzym- Mn^{2+} -ADP-Enolbrenztraubensäurephosphat-Komplexes, in

dessen Koordinationssphäre die Phosphatübertragung stattfindet (Abb.5).

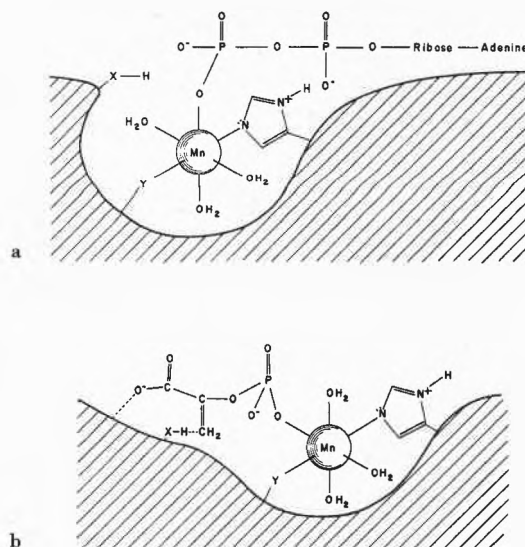


Abb. 4. "Postulated ternary complexes in the pyruvate kinase reaction. a) ADP and b) phosphoenolpyruvate." Aus MILDVAN und COHN³

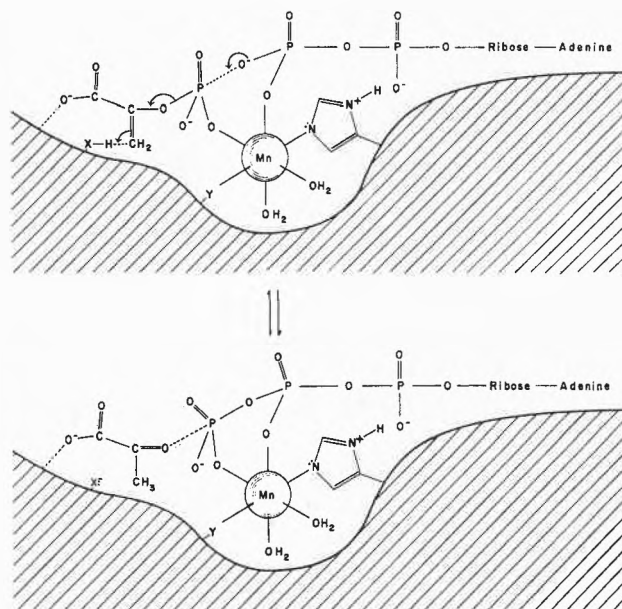


Abb. 5. "Mechanism of conversion of the substrate complex to the product complex in the pyruvate kinase reaction." Aus MILDVAN und COHN³

⁶⁵ P.KARLSON, *Biochemie*, Verlag Thieme, Stuttgart 1962; H.R. MAHLER und E.H.CORDES, *Biological Chemistry*, Harper & Row, New York, und John Weatherhill, Inc., Tokyo 1966.

⁶⁶ A.S.MILDVAN und M.COHN, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 238.

⁶⁷ I.A.ROSE, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 1170.

⁶⁸ Interessant ist die Kombination von Imidazol- (vgl. Tabelle 3) und Phosphatgruppen – neben der noch unbekannten Gruppe Y – als Liganden für das aktivierende Metallion – eine Anordnung, wie wir sie ähnlich in den relativ stabilen ternären Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-O-Ligand-Komplexen gefunden haben.

Wertvolle Hinweise und Anregungen verdanke ich vor allem Herrn Prof. Dr.H.ERLENMEYER†, ferner den Herren Prof. Dr. D.B.McCORMICK, Dr. B.PRIJS, Dr. TH.KADEN und Dr. A.ZUBERBÜHLER. Herrn A.TAŁOS und Frau E.WIEBER-DALLE CARBONARE bin ich für ihre sorgfältige Hilfe bei der Durchführung der Experimente und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für seine Unterstützung dankbar, Frau Prof. Dr. M.COHN, Herrn Dr. A.S.MILDVAN sowie der American Society of Biological Chemists (Dr. R.A.HARTE) für die Erlaubnis zur Reproduktion der Abbildungen 3 bis 5.

Mikrobiologische Eiweißgewinnung aus Kohlenwasserstoffen*

Von A. FIECHTER

Mikrobiologisches Institut, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Summary

Originally carbohydrates were used as carbon source for the biological protein synthesis. In western countries this possibility of foodstuff production is of little economical importance.

Recently the protein production from hydrocarbons with yeast and bacteria has become increasingly important. The biological deparaffination results not only in a reduction of the melting point in kerosene, fuel oil and diesel oil, but also supplies at the same time protein valuable for the physiology of nutrition. Apart from data on the characteristics of the growth of yeast in hydrocarbons three examples are quoted (chain length, solubility and constitution) which cause substrate specificity effects. Very high yields (up to 100%) can be obtained on *n*-alkanes. The O₂ consumption is about 3 times that of hydrocarbons. The degradation normally occurs starting from the one end of the carbon chain (monoterminal attack). Biterminal oxidation is however possible; the resulting dicarbonic acids are subjected to the beta attack as with the degradation of fatty acids. Cells from hydrocarbons do not in principle differ from organisms from carbohydrates, but the content of protein and lipids alter according to substrate and O₂ supply.

In the last chapter the three technological problems of cultivation, separation and improvement are treated. The cultivation aspires above all to an improvement of efficiency. The complete separation of the unused hydrocarbons requires a great display, as these substances are located internally and externally of the cells. The improvement finally, aims at the direct utilisation of this protein also for human requirements. Beside the protein synthesis there are tendencies today to produce amino acids or other products from pure hydrocarbons.

The microbiological utilisation of the hydrocarbons will become increasingly important in future.

1. Einleitung

Die Gewinnung von Eiweiß durch Mikroorganismen ist nicht neu, und in Mangelzeiten haben mikrobiologische Verfahren zur Verwertung von Abfallprodukten (Sulfitablaugen, Melasse) jeweils zunehmende Bedeutung erlangt.

Der unter außergewöhnlichen Verhältnissen stark steigende Bedarf an Eiweiß hat sogar zur Erschließung neuer Kohlenhydratquellen geführt, wie dies bei der Herstellung von Holzzuckerwürze durch Hydrolyse beispielsweise der Fall war. Dabei wurde die typische Eigenschaft der Mikroorganismen technisch ausgenutzt, unter geeigneten Bedingungen rascher als alle andern Lebewesen wachsen zu können. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung solcher Wachstumsgeschwindigkeiten von einigen für die tierische oder menschliche Ernährung

wichtiger Lebewesen. Als Verdopplungszeit gilt jene Zeitspanne, während welcher die Biomasse auf den zweifachen Wert ansteigt.

Tabelle 1. Verdopplungszeiten einiger wichtiger Organismen (nach AIBA, HUMPHREY and MILLIS¹)

Organismus	Verdopplungszeit
Hefen und Bakterien	20–120 Minuten
Komplexe Mikroorganismen wie Algen	2–48 Stunden
Gras	1–2 Wochen
Küken	2–4 Wochen
Schwein	4–6 Wochen
Rind	1–2 Monate

Die Syntheseleistung von Mikroorganismen ist nach diesen Angaben rund zwei Zehnerpotenzen größer als beim Rind. Nach CHAMPAGNAT und Mitarbeiter² verläuft Eiweißbildung in Mikroorganismen sogar 2500 mal so schnell. Der Vorteil des raschen Wachstums wird allerdings aufgehoben, wenn die mikrobiologischen Prozesse, wie dies häufig vorkommt, an die Verwendung von verhältnismäßig verdünnten Nährlösungen gebunden sind. Die wirtschaftlich tragbare Relation zwischen Aufwand und Ertrag ist bei der mikrobiologischen Eiweißgewinnung daher nicht ohne weiteres gegeben. Hauptsächlich in den westlichen Ländern kommt den Kohlenhydraten als Rohmaterial für die mikrobiologische Eiweißsynthese in normalen Zeiten geringe Bedeutung zu, wenn von der Futterhefeherstellung aus Sulfitablauge abgesehen wird. Überschüssige Melasse kann auf einfache Art auch direkt als Viehfutter verwendet werden, und die industrielle Holzverzuckerung ist, wie die Erfahrungen in verschiedenen Ländern zeigen, wirtschaftlich nicht tragbar. Der größte Teil der anfallenden Futterhefe entsteht in den westlichen Staaten daher aus Sulfitablauge, die als Abfallprodukt der Cellulosefabrikation ohnehin aufgearbeitet werden muß, bevor sie als Abwasser abgeleitet werden kann.

Die gesamte Welterzeugung an Futterhefe wurde 1964 von BUNKER³ auf rund 4000 Tonnen pro Woche geschätzt. Für die menschliche Ernährung kommt aber der tierischen Eiweißproduktion immer noch die hauptsächlichste Bedeutung zu.

Seit etwa fünfzehn Jahren hat nun die mikrobiologische Eiweißsynthese neuen Auftrieb erhalten. Gestützt auf frühere Beobachtungen (MYOSKI 1895 [zit. in ^{3a}],

* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1967 in Burgdorf.

JUST und Mitarbeiter 1951⁵, BEERSTECHE⁶, ZOBELL⁷ u. a.), nach denen Mikroorganismen Kohlenwasserstoffe als alleinige C-Quelle zum Wachstum verwenden können, begründeten DAVIS und UPDEGRAFF⁸ 1954 den Vorschlag, mit Mikroorganismen aus Kohlenwasserstoffen Nahrung zu beschaffen. Demzufolge sind in den letzten Jahren die Erdölkonzerne dazu übergegangen, Kohlenwasserstoffdestillate als Rohmaterial zur Proteinsynthese zu verwenden. Damit eröffnen sich für die industrielle Eiweißproduktion neue Perspektiven. Diese neuartigen Synthesemöglichkeiten werden daher in verantwortungsbewußten Kreisen immer erwähnt, wenn die Möglichkeiten zur weltweiten Bekämpfung des Hungers erörtert werden. Auch wenn man zur Kenntnis nehmen muß, daß der heute in vielen Gebieten der Welt herrschende Proteinmangel durch eine bessere Verteilung behoben werden könnte, kommt diesem neuen Zweig der Petrochemie nicht nur für die Eiweißproduktion, sondern auch für die Biosynthese anderer Verbindungen große Bedeutung zu.

Gegenüber den Kohlenhydratverfahren besitzt der Kohlenwasserstoffprozeß zwei Vorzüge:

- a) Hohe Ausbeuten. Hefe liefert 50 bis 60% an trockener Biomasse bezogen auf das Gewicht der abgebauten Kohlenhydrate, jedoch 90 bis 100% im Falle der Paraffinoxydation.
- b) Aus Kohlenwasserstoffgemischen können höhere Alkane mit ungeeignetem Schmelzpunkt durch Mikroorganismen abgebaut werden (biologische Deparaffinierung).

Für die Notwendigkeit der Deparaffinierung bestimmter Destillate nennen NICKERSON und BROWN⁹ drei Beispiele:

- Der Schmelzpunkt von Dieselöl darf im allgemeinen -10°C nicht überschreiten. Durch biologische Deparaffinierung läßt sich eine Reduktion von $+11^{\circ}\text{C}$ auf -25°C erreichen.
- Die in großen Höhen fliegenden Strahlflugzeuge benötigen Kerosen mit Schmelzpunkten unterhalb -50°C . Durch biologische Deparaffinierung eines Destillates mit Siedepunkt zwischen 170 und 200°C wird diese erforderliche Eigenschaft erzeugt.
- Hochsiedende Petrofraktionen können durch biologische Deparaffinierung der Verwendung als Heizöl zugänglich gemacht werden.

Die folgenden Ausführungen werden sich daher mit den biologischen und technischen Aspekten der Proteinsynthese aus Kohlenwasserstoffen befassen und die klassischen C-Quellen unberücksichtigt lassen.

Es ist schon lange bekannt, daß Mikroorganismen Kohlenwasserstoffe als Wachstumssubstrat verwenden können. FUHS¹⁰ zählt über hundert Bakterien-, Pilz- und Actinomycetenarten auf, wobei die Hefen in dieser Zusammenstellung eher im Hintergrunde stehen. Neben andern Erregern vermögen aber Hefen vom Typus der

Futter- (*Candida*) und Bäckerhefen (*Saccharomyces*) höhere Alkane mit guter Ausbeute abzubauen, womit eine leistungsfähige Methode der Deparaffination von Erdölfraktionen unter Bildung eines Ernährungsrohstoffes gefunden war.

Es darf daraus geschlossen werden, daß das große Interesse der Petroindustrie an diesen biologischen Prozessen nicht unbedingt wegen der Bekämpfung des Hungers in der Welt geweckt worden ist.

Die biologische Proteinsynthese der Petrochemie vereinigt daher die beiden Vorteile einer erwünschten Deparaffinierung mit der Herstellung eines biologisch wertvollen Eiweißes^{11, 12}. Angesichts der vielgestaltigen biologischen Möglichkeiten sind freilich die Anstrengungen der Petrochemie weit über dieses Stadium hinaus gediehen, und es wird nicht nur mit Hefe großtechnisch aus Alkanen Eiweiß erzeugt (450 000 pounds/Jahr in den Anlagen der BP France in Laverà), sondern aus chemisch reinen Substanzen essentielle und andere Aminosäuren, wie Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure^{12 a, 13}. Sogar Phenol läßt sich durch *Debaryomyces* biologisch abbauen und liefert Zellen mit erhöhtem Riboflavin-gehalt⁴⁴, oder aus Naphthalin läßt sich Salicylaldehyd herstellen^{13 a}.

Fast täglich kündigt die Presse neuartige Möglichkeiten an¹⁴, aber auch wissenschaftliche Informationen beginnen in den letzten Jahren reichlicher zu fließen. Die folgenden Ausführungen beruhen neben dem Literaturstudium – ausgezeichnete Überblicksreferate finden sich bei 6, 7, 15, 16, 17, 17 a, 4 – auf der eigenen Beschäftigung mit der kontinuierlichen Züchtung von Hefe¹⁸.

2. Biologie

2.1. Das Wachstum von Mikroorganismen auf Kohlenwasserstoffen

2.1.1. Technisch wichtige Organismen

Die umfangreiche Übersicht über Mikroorganismen, welche aliphatische oder zyklische Kohlenwasserstoffe als einzige C-Quelle verwerten können, wurde bereits erwähnt (FUHS¹⁰). Aber auch neuere Arbeiten zeigen die Vielgestaltigkeit der Flora in Ölfeldern auf (IZUKA und KOMAGATA¹⁹).

Nach Ansicht einiger Fachleute kommt gegenüber den Bakterien den Hefen größere technische Bedeutung zu, weil sie höhere Ausbeuten ergeben, leichter von der Nährlösung abzutrennen sind und die Züchtungen, des saureren Milieus wegen, durch Fremdorganismen weniger leicht kontaminiert werden. Allerdings sind in neuester Zeit Bakterien in den Vordergrund gerückt²⁰, da sie rascher wachsen als Hefen (vgl. Tabelle 1) und auch gasförmige Kohlenwasserstoffe verwerten können. Doch scheinen vorderhand die Hefen, vor allem Arten vom Typus der Futterhefen (*Candida* sp.), größere wirtschaftliche Bedeutung zu versprechen^{21, 22, 23, 24, 25, 26}.

Tabelle 2. Wachstum und Ausbeuten einer Mischkultur von *Candida intermedia* und *Candida lipolytica* auf verschiedenen *n*-Alkanen (nach MILLER und JOHNSON²³). In diesen Versuchen sind die festen Alkane durch Pristan in Lösung gebracht worden

C-Quelle	Generations- zeit (h)	TS gebildet · 100	M CO ₂	C-Ausbeute * (inkl. CO ₂) %	Gehalt der Zelle an	
		Substrat verbraucht %	M Alkan		Rohprotein %	Lipid %
Flüssige Alkane						
C ₁₆ H ₃₂	4,0	86,5	6,0	89,2	42,0	4,6
C ₁₆ H ₃₄	4,5	78,0	5,0	75,6	35,4	11,2
C ₁₇ H ₃₆	5,5	74,2	5,8	76,0	34,4	9,2
C ₁₈ H ₃₈	5,0	83,9	4,8	74,0	35,4	13,4
Feste Alkane						
C ₂₀ H ₄₂	3,5	81,7	8,0	86,5	45,1	3,2
C ₂₂ H ₄₆	3,0	89,5	7,8	86,4	47,6	1,9
C ₂₄ H ₅₀	4,0	89,5	9,5	90,0	46,0	3,6
C ₂₈ H ₅₈	8,0	88,4	12,1	93,0	45,2	3,7
C ₃₈ H ₇₄	19,0	—	—	—	—	—

* bezogen auf C-Gehalt der Zellen von 48 %

Diese Organismen sind in Abwasser von Raffinerien vielfach vertreten²⁷ und von dort isoliert worden. Sie sind als Eiweißproduzenten sehr geeignet.

2.1.2. Wachstumsgeschwindigkeit und Ausbeuten

Die Verdopplungszeiten der Hefen sind im allgemeinen länger als diejenige von Bakterien. Auf Kohlenhydraten werden in synthetischen Medien Generationszeiten von 1 h erreicht, die Ausbeute an Biomasse aus 100 g Glucose beträgt 50 g oder mehr (FIECHTER²⁸). Bei Verwendung von Alkanen als C-Quelle resultieren je nach Kettenlänge des Substrates Verdopplungszeiten von mehreren Stunden, andererseits aber Ausbeuten (vgl. Tabellen 2 und 3), die ohne weiteres 90% erreichen können.

Gemäß Tabelle 3 und anderen Quellen^{21, 24} sind es vor allem die normalen Paraffine, welche mit hohen Ausbeuten an Biomasse assimiliert werden. Da *n*-Alkane mit mehr als 18 C-Atomen bei den üblichen Bruttemperaturen von 28 bis 30° fest sind, müssen diese Verbindungen durch geeignete Methoden in Lösung gebracht werden (z. B. mit Pristan = 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan). Vgl. hierzu HUMPHREY⁴.

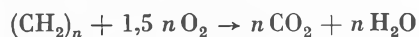
Aus den Versuchen von MILLER und JOHNSON nehmen wir zur Kenntnis, daß

- das Wachstum um so langsamer wird, je schwerer und viskoser die Fraktion ist,
- der Ausnützungsgrad der Fraktion abnimmt, je länger die Generationszeiten werden,
- die Benützung einer Mischkultur zu den hohen Ausbeuten geführt hat.

2.1.3. Sauerstoffbedarf

Ein weiteres wichtiges Merkmal der Organismenzüchtung auf Kohlenwasserstoffen ist der hohe Sauerstoffbedarf. Gegenüber den Kohlenwasserstoffen muß bei vollständiger Oxydation, wie die Summengleichungen zeigen, pro abgegebenem Molekül CO₂ im ersteren Falle mehr O₂ zugesetzt werden:

Kohlenwasserstoffe:



$$\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 0,67$$

Kohlenhydrate:



$$\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 1,0$$

Tabelle 3. Wachstum und Ausbeuten einer Mischkultur von *Candida intermedia* und *Candida lipolytica* auf verschiedenen Fraktionen von Gasöl (nach MILLER und JOHNSON²³). Gasöl ist eine Petrofraktion, die zwischen Kerosen und Schmieröl destilliert

Fraktionen	Dichte	S-Gehalt % (W/W)	Siedebereich °C	Generationszeit h	Ausbeute in % bezogen auf KW-Fraktion	n-Fraktion	Ausnützung der <i>n</i> -Paraffine in %
A Heizöl	0,845	0,29	182–409	4,0	12,7	72,6	95–96
B Heizöl, mittel	0,874	0,58	86–515	4,0–4,5	10,6	89,8	81–98
C Crack-Mischung	0,910	0,91	71–477	5,0–6,0	9,3	76,1	95–98
D Wachsdestillat	—	—	—	5,5–6,5	8,0	79,3	94
E Viscose, hochsiedend	—	—	—	9,0–9,5	4,5	95,6	72

Für die Bildung von Biomasse hat JOHNSON¹⁵ den O₂-Bedarf auf der Basis von 50% Ausbeute bei Kohlenhydraten und 100% bei Kohlenwasserstoffen theoretisch berechnet. Er fand den O₂-Bedarf im letzteren Falle 2,6-fach so hoch. Dieser hohe Bedarf kann bei der Züchtung dazu führen, daß die O₂-Versorgung zum wachstumsbegrenzenden Faktor wird. In Kleinfermentern üblicher Konstruktion konnten MILLER und JOHNSON tatsächlich nur 10 bis 15 g Zelltrockensubstanz ausreichend mit O₂ versorgen (vgl. hierzu auch SHARPLEY²⁹, S. 68 ff.).

2.2. Substratspezifität

Bei den für die biologische Eiweißsynthese verwendeten Erdölfractionen handelt es sich um Gemische von Kohlenwasserstoffen. Fractionen mit engem Siedegebiet können ohne weiteres 300 verschiedene Verbindungen enthalten und solche mit weitem – wie etwa Gasolin – bis zu mehreren tausend²⁹. ZOBELL⁷ hat 1950 vier Regeln über den biologischen Abbau der verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen aufgestellt, die heute wegen zahlreicher Ausnahmen wohl revisionsbedürftig sind, vorderhand aber doch einen gewissen Überblick vermitteln.

- Aliphatische Verbindungen werden durch Mikroorganismen leichter angegriffen als aromatische.
- In der Regel werden lange Ketten eher abgebaut als kurze.
- Ungesättigte werden leichter abgebaut als gesättigte.
- Verzweigte Ketten werden leichter abgebaut als gerade.

Aus diesen Regeln ist zu entnehmen, daß der Abbau der Kohlenwasserstoffe spezifisch erfolgt. Nachstehend werden drei Beispiele von Substratspezifität aufgeführt, die sich auf die Länge aliphatischer C-Ketten, ihre Löslichkeit und ihre Konstitution beziehen.

2.2.1. Länge der Kohlenstoffkette

Nach der zweiten Regel von ZOBELL werden längere Ketten eher abgebaut als kurze, obschon auch hier Ausnahmen bekannt sind.

Kurze Ketten sind gute Lösungsmittel für Lipide und können daher durch ganze oder teilweise Zerstörung der Phospholipidmicellen der Zellwand toxisch wirken. Ungestörtes Wachstum erhält man, abgesehen von Methan, im allgemeinen erst mit Kettenlängen von 8, nach KOMAGATA und Mitarbeitern³⁰, die mit *Candida* arbeiteten, erst mit 9 oder mehr C-Atomen.

2.2.2. Löslichkeit

Die Löslichkeit von *n*-Alkanen nimmt mit steigender C-Zahl rasch ab (Abb. 1). Eine experimentelle Bestimmung der Löslichkeit bis 8 C stammt von MCAULIFFE³¹.

JOHNSON¹⁵ hat durch Extrapolation weitere Werte berechnet und für Kettenlängen von mehr als 8 C-Atomen

Tabelle 4. Löslichkeit von *n*-Alkanen in Wasser. Die Werte für die C₁₀-, C₁₂- und C₁₄-Ketten sind aus Abb. 1 durch JOHNSON¹⁵ extrapoliert worden

<i>n</i> -Alkane	Molare Konzentration der gesättigten Lösung
Hexan	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Oktan	$5,8 \cdot 10^{-6}$
Decan	$3,1 \cdot 10^{-7}$
Dodecan	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Tetradecan	$9,8 \cdot 10^{-10}$

men so niedrige Werte gefunden, daß die Aufnahme solcher Verbindungen durch die lebende Zelle nur schwer erklärbar ist. Nach Tabelle 4 besitzt Tetradecan eine molare Sättigungskonzentration von $9,8 \cdot 10^{-10}$; diese Verbindung ist aber bei 25°C noch keineswegs fest. HOPKINS und CHIBNALL³² beobachteten sogar Wachstum von *Aspergillus versicolor* auf geraden Ketten mit 34 C-Atomen. Daher müßten solche Verbindungen in fester Form angegriffen werden. Nun hat BAKER³³ bereits 1956 mit radioaktiven Markierungsmethoden gezeigt, daß die Löslichkeit von C₁₀- bis C₁₈-Molekülen nicht so stark abnimmt, wie JOHNSON extrapoliert hat; er fand für Decan eine Löslichkeit von 16 p.p.m., für Octadecan 6 p.p.m. Dieser Löslichkeitsstabilisierung wird gegenwärtig die Aufnahme längerer Ketten zugeschrieben.

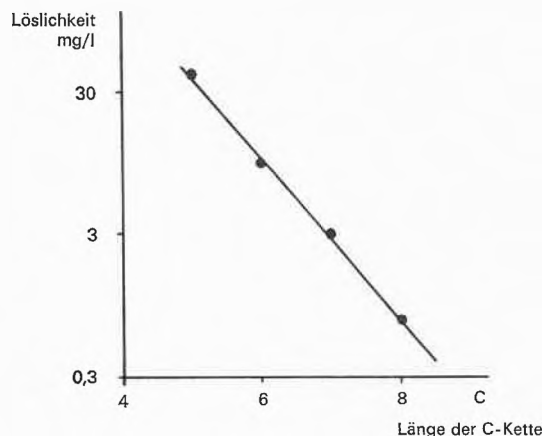


Abb. 1. Wasserlöslichkeit von *n*-Alkanen nach MCAULIFFE³¹. Stark abnehmende Löslichkeit mit steigender C-Zahl

2.2.3. Konstitution

Wie Abb. 2 zeigt, trifft auch die vierte Regel von ZOBELL, wonach verzweigte Ketten leichter abgebaut werden als gerade, nur bedingt zu. In diesen Experimenten mit einer *Pseudomonas*-Art muß der unverzweigte Kettenteil mindestens 4 Atome lang sein, und das Beispiel der Abb. 3 mit einem Organismengemisch zeigt, daß die sulfonierten Diheptylketten um so besser angegriffen werden, je länger die freien Enden sind. Der

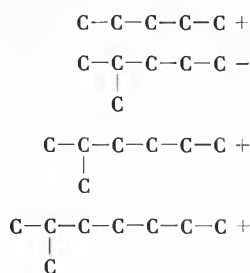


Abb. 2. Wachstum von *Pseudomonas* auf verzweigten Kohlenwasserstoffketten (nach THIJSSSE und ZWILLING-DE VRIES⁵⁰. Der unverzweigte Kettenteil muß mindestens 4 C-Atome umfassen

maximale Abbau von 80% tritt nur auf, wenn die unverzweigten Enden beider Ketten eine Länge von 5 C-Atomen aufweisen (SWISHER³⁴).

Diese wenigen Beispiele von Substratspezifität deuten eindrucklich auf die bestehende Mannigfaltigkeit im Stoffwechselgeschehen des Kohlenwasserstoffmetabolismus.

Diheptyl-Benzen-Sulfonate	Biologischer Abbau in %
$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	17
$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	40
$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	80
$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $	45

Abb. 3. Abbau von Diheptyl-Benzen-Sulfonat mit aktivem Schlamm (nach SWISHER³⁴)

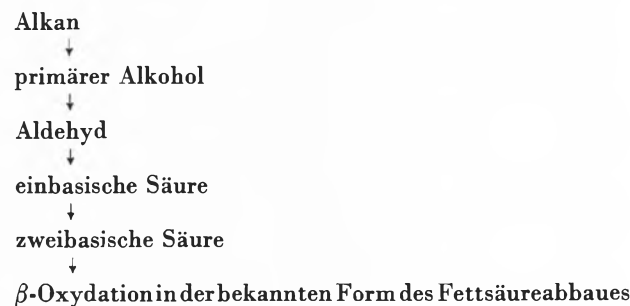
2.3. Stoffwechselmechanismen

Es ist leicht verständlich, daß bei der Vielfalt an biologisch abbaubaren Verbindungen der Metabolismus noch keinesfalls abschließend aufgeklärt ist. Viele Fakten sind bekannt und z. B. von McKENNA und KALLIO³⁵ vor kurzem zusammengestellt worden. Es ist hier nicht

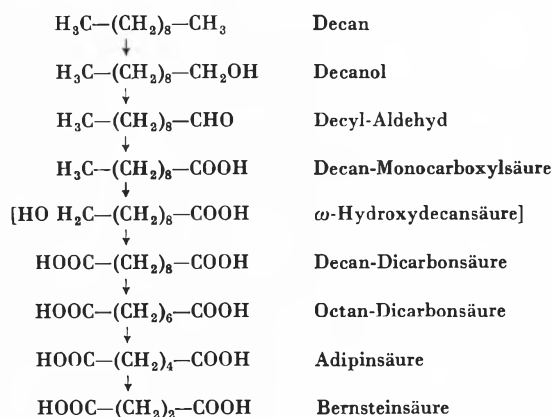
möglich, die heute bekannten Stoffwechselmechanismen vollständig darzustellen, aber auf das Abbauprinzip der aliphatischen Alkane soll kurz eingegangen werden.

Die mikrobielle Oxydation aliphatischer Alkane wird im allgemeinen als monoterminal angenommen.

IIZUKA und Mitarbeiter²⁶ geben zahlreiche Belege für den monoterminalen Angriff, doch sind mindestens zwei Beispiele aus jüngster Zeit mit je einem Stamm eines Bakteriums und einer Hefe von biterminalem Angriff der Paraffinkette bekanntgeworden²⁶. Die generelle Abbaufolge wäre demnach folgende:



Wichtig ist der Nachweis von Bernsteinsäure, woraus die Autoren den Schluß ziehen, daß der Abbau über Adipinsäure und Bernsteinsäure in den Atmungszyklus einmündet. Am Beispiel von Decan sieht der Reaktionsmechanismus daher wie folgt aus:



(Am Beispiel von *Candida rugosa* JF 101 bewiesen.)

Bei den aromatischen Verbindungen sind die Verhältnisse komplizierter; nach HUMPHREY⁴ finden sich zwei Möglichkeiten für die Ringöffnung. Wichtig erscheint auch hier, daß der Abbauweg schließlich in den Atmungszyklus einmündet (SHARPLEY²⁹, S. 97, GIBSON *et al.*³⁶).

Endprodukte der Stoffumwandlung sind die bekannten Stoffklassen der Proteine, Lipide, Glycolipide, Kohlenhydrate; zum Teil werden sogar Wachse gebildet, wie dies bei *Nocardia* beobachtet wurde (RAYMUND und DAVIS³⁷). Bei *Nocardia* änderte das gegenseitige Verhältnis von Lipid-, Protein- und Kohlenhydratgehalt sehr

stark in Funktion der Sauerstoffversorgung, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Lipid %	Protein %	Kohlenhydrat %
<i>n</i> -Octadecan, 10% O ₂	73,2	14,4	12,4
<i>n</i> -Octadecan, 20% O ₂	56,0	20,8	23,2
<i>n</i> -Hexan, 20% O ₂	28,0	46,1	26,0

Es ist anzunehmen, daß auch bei der Züchtung von Hefe die Zusammensetzung der gewonnenen Biomasse je nach Substrat und Züchtungsbedingungen mehr oder weniger größeren Änderungen unterworfen ist.

3. Technologie

Technologisch bestehen bei der biologischen Gewinnung von Eiweiß aus Kohlenwasserstoffen für Ernährungszwecke drei Probleme, an deren Lösung mit großem Aufwand gearbeitet wird, nämlich die

- Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Eiweiß, also die eigentliche Züchtung,
- Separierung der Organismen aus der Emulsion,
- Veredlung, d. h. die Herstellung einer für die menschliche und tierische Ernährung geeigneten Form.

Über die Technologie besteht teilweise eine recht ausgedehnte Patentliteratur; vieles befindet sich noch im Entwicklungsstadium und kann bald überholt sein. Es wird daher nur der prinzipielle Weg der biologischen Eiweißgewinnung skizziert und im übrigen auf einige bestehende Schwierigkeiten aufmerksam gemacht.

3.1. Züchtung

Im Hinblick auf die in Zukunft zu lösenden Welt-ernährungsprobleme müssen große Mengen von Kohlenwasserstoffen in Eiweiß umgewandelt werden können. Der Deparaffinierungsprozeß mit Mikroorganismen ist daher sehr leistungsfähig auszugestalten.

Die Organismen werden in einem aus vier verschiedenen Phasen bestehenden Reaktionssystem gezüchtet, wobei die Kohlenwasserstoffe in einer Menge zugegeben werden, die höchstens 10% des gesamten Flüssigkeitsvolumens ausmacht. Außer dieser öligen und der die übrigen Nährstoffe enthaltenden wässrigen Phase, die möglichst fein emulgiert werden müssen, tritt neben der Gasphase (Belüftungsluft) im Verlaufe der Züchtung die feste Phase (Organismen) dazu. Die wässrige Phase enthält Stickstoff- und Phosphorverbindungen, Mg, K und Spurenelemente. Für gutes Hefewachstum sind je nach Stamm auch Vitamine notwendig^{38, 39, 40}. Ein synthetisches Medium, das für die Züchtung von Bäckerhefe entwickelt worden ist und sich ebenfalls für gutes

Tabelle 5. Beispiel einer synthetischen Nährlösung zur Züchtung von Hefe (nach FIECHTER²⁸)

Zusätze	g/l
Glucose	50
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,28
NH ₄ H ₂ PO ₄	2,45
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,75
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,112
Hefeextrakt (Difco)	0,5
Asparagin	3,75
	mg/l
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	7,78
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	37,5
Biotin	0,035
<i>m</i> -Inosit	100
Ca-Pantothenat	5
Adermin	2,5
Thiamin	10

Wachstum von *Candida* eignet, ist beispielsweise in Tabelle 5 aufgeführt. Aus dieser Übersicht können die zum Hefewachstum notwendigen Substanzen entnommen werden.

Für die Züchtung werden entweder vielgestaltige Gemische⁴¹ – also Destillate mit einem weiten Siedepunktbereich, wie Gasolin, Kerosene und Schmieröle verwendet⁴², wobei vor allem die länger-kettigen Alkane von 10 und mehr C-Atomen abgebaut werden, oder man geht neuerdings auch dazu über, definierte Fraktionen oder Methan (vgl. WOLNAK *et al.*⁴³) zu verwenden. Beispielsweise stellt man durch Destillation zwei Fraktionen her und baut die schwerere biologisch ab, wobei die unverzweigten Alkane verschwinden⁴², oder man reinigt die Fraktionen z. B. mittels Molekularsieben, um später zu ganz definierten Endprodukten, wie Aminosäuren, zu gelangen.

Im allgemeinen wird die Züchtung batch-weise durchgeführt, kontinuierliche Verfahren sind selten erwähnt^{20, 44, 45}.

Als Fermenter scheinen vorderhand die für Futterhefen üblichen Systeme verwendet zu werden, wobei der im Abschnitt 2 erwähnte hohe O₂-Bedarf, die erforderliche Emulgierung und die gute Durchmischung aller vier Phasen eine wichtige Rolle spielen. Im Hinblick auf die spezifischen Probleme der Kohlenwasserstoffvergärung werden aber neue Fermentersysteme entwickelt (vgl. N. BLAKEBOROUGH *et al.*⁴⁶), ein sogenanntes Air-Lift-Fermentersystem wird dort näher beschrieben und Verbesserungsmöglichkeiten für den Massentransfer angegeben. Die Abfuhr der anfallenden Wärmemengen bei hohen Leistungen bereitet offensichtlich Schwierigkeiten²⁰, und Emulgierungssysteme mit starker Wirkung erschweren andererseits den notwendigen Gasaustausch, weil die entstehenden Emulsionen sehr stabil sein können. Im emulgierten Zustand nimmt das Reaktionsgemisch ein sehr großes Volumen ein und setzt damit die spezifische Leistung eines gegebenen Fermenterraumes stark herab.

HUMPHREY⁴ hat dieses Problem mit einer Kostenberechnung illustriert und daraus den Schluß gezogen, daß trotz der höheren Ausbeuten die Verwendung von Kohlenwasserstoffen gegenüber den Kohlenhydraten wirtschaftlich keine Vorteile bietet. Er sieht ein großes ungenutztes Potential bei der Verwendung von Naturgas, weil damit die ölige Phase, welche die verfahrenstechnischen Schwierigkeiten mit sich bringt, entfällt.

Die in der Praxis erreichbaren Ausbeuten sind sehr hoch; pro 1 kg Alkan werden 1 kg Sauerstoff und 0,2 kg Nährsalze benötigt, aus denen 1 kg trockener Biomasse mit einem Proteingehalt von 50 bis 70% entstehen²⁰. Bei Hefen liegt der Proteingehalt in den meisten Fällen im Bereich von 50% oder sogar darunter, wie die Zusammenstellung aus einer typischen Hefezüchtung in Tabelle 6 zeigt.

Prognosen über mutmaßliche Weiterentwicklung der Züchtungsverfahren sind heute kaum möglich. Es

Tabelle 6. Zusammensetzung von Trockenhefe aus einer Kohlenwasserstoffzüchtung (nach CHAMPAGNAT und Mitarbeiter²)

	Anteile in Gew.-%
Wasser	7,03
Total-N	6,92
Eiweiß	43,6
Lipide	18,5
Kohlenhydrate (Stärke)	21,9
Asche	4,43
Ca	0,211
P	1,250
K	0,500
Na	0,060

scheint aber, daß bei Verwendung von Alkanen noch nicht alle Möglichkeiten der modernen Verfahrenstechnik ausgeschöpft sind und es einer fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen Mikrobiologen und Ingenieuren bedarf, wenn weitere Fortschritte auf diesem an sich dankbaren Betätigungsfeld erzielt werden sollen.

3.2. Separierung

Die Separierung von Hefezellen aus zuckerhaltigen Nährlösungen ist technisch gut lösbar. Die bewachsenen Suspensionen werden zentrifugiert, die entstandene Hefecreme gewaschen und auf dem Vakuumdrehfilter auf einen Wassergehalt von rund 30% Trockensubstanz gebracht (Bäckerhefe). Futterhefe dagegen wird auf dem Walzentrockner getrocknet.

Die Abtrennung von Hefe aus paraffinhaltigen Emulsionen ist weniger einfach, da die unabgebaut gebliebenen Kohlenwasserstoffe nicht nur zwischen den Zellen, sondern teilweise auch in den Zellen selber zurückbleiben.

Durch Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln wird die Emulsion bei der Zentrifugation zerstört, und es resultiert eine ölig-klebrige Hefemasse. Die vollständige

Entfernung der Kohlenwasserstoffreste erfordert großen Aufwand in mehreren Stufen, wobei die Zellen erneut mit oberflächenaktiven Mitteln behandelt werden müssen. Einige Verfahren sind in der Patentliteratur beschrieben^{47, 41, 48}, vieles befindet sich noch in Entwicklung. Sofern das gewonnene Zellmaterial für direkte menschliche Ernährung vorgesehen ist, werden sicher die Lebensmittelhygieniker vorderhand Bedenken haben, dieses Nahrungsmittel für den allgemeinen Gebrauch wegen den kanzerogenen Eigenschaften, die zahlreichen Kohlenwasserstoffverbindungen zukommt, freizugeben.

3.3. Veredlung

Wenn sich auch in der Entwicklung der Petromikrobiologie neue Richtungen, wie Synthese von Aminosäuren oder Nucleinsäuren, abzuzeichnen beginnen, steht doch im jetzigen Stadium immer noch die Hefeherstellung aus Deparaffinierungsprozessen im Vordergrund. Aber auch bakterielles Protein wird schon gewonnen⁴⁹.

Nach dem jetzigen Stand der Technik muß die erzeugte Biomasse der tierischen Ernährung zugeführt werden, da das anfallende Produkt – ein mehr oder weniger weißes Pulver mit wenig Geschmack – kaum Anreiz zum direkten Genuß bietet. Auch wenn immer wieder betont wird, daß ernährungsphysiologisch damit ein sehr wertvolles Nahrungsmittel zur Verfügung steht, wird die anfallende Biomasse doch als Rohprodukt gelten müssen, das noch einer Veredlung bedarf.

Die Tabellen 7 und 8 beweisen tatsächlich den ernährungsphysiologisch hohen Wert von Hefe, die aus petrobiologischen Prozessen stammt. Von den essentiellen Aminosäuren wird besonders der hohe Gehalt an Lysin mit 11,6%, das in Mehl fast fehlt, herausgehoben und

Tabelle 7. Gehalt an essentiellen Aminosäuren in Eiweiß verschiedener Herkunft (nach CHAMPAGNAT und Mitarbeiter²). Von den Autoren wird besonders der hohe Gehalt der Hefe aus Paraffinen an Lysin hervorgehoben

	Weizen- mehl	Kuh- fleisch	Kuh- milch	Futter- hefe	Hefe aus Erdöl (BP)
Proteingehalt der Trockensubstanz in %	13,2	59,4	33,1	44,4	43,6
Gehalt an Aminosäuren in %					
Leucin	7,0	8,0	11,0	7,6	7,0
Isoleucin	4,2	6,0	7,8	5,5	3,05
Valin	4,1	5,5	7,05	6,0	8,4
Threonin	2,7	5,0	4,7	5,4	9,1
Methionin	1,5	3,2	3,2	0,8	1,2
Lysin	1,9	10,0	8,7	6,8	11,6
Arginin	4,2	7,7	4,2	4,1	8,0
Histidin	2,2	3,3	2,6	1,7	8,1
Phenyl-Alanin	5,5	5,0	5,5	3,9	7,9
Tryptophan	0,8	1,4	1,5	1,6	1,17
Cystin	1,9	1,2	1,0	1,0	0,1

Tabelle 8. Vitamingehalt einiger Lebensmittel verglichen mit dem Tagesbedarf des Menschen (nach CHAMPAGNAT und Mitarbeiter²). Der hohe Vitamingehalt der «Paraffin»-Hefe ist augenscheinlich

Vitamin	Kuhfleisch mg/kg	Milch mg/kg	Futterhefe mg/kg TS	Hefe aus Erdöl mg/kg TS	Tagesbedarf des Menschen in mg
B ₁ , Thiamin	1-3	0,3-0,7	2-20	3-16	2
B ₂ , Riboflavin	2	1-3	30-60	75	3
Nicotinsäure	4-100	1-5	200-500	180-200	15
Pantothenensäure	7-21	1-4	30-200	150-192	3
B ₆ , Adermin	1-4	1-3	40-50	23	2
B ₁₂ , Cobalamin				0,11	0,01

damit die physiologisch wertvolle Ergänzungsmöglichkeit von Eiweiß höherer Pflanzen angedeutet (Tabelle 7). Auch der Vitamingehalt ist teilweise sehr viel höher als in anderen Lebensmitteln.

Ein noch vorteilhafteres Bild zeigt eine neuere und umfassendere Analyse²⁰:

Thiamin	11	-	13	mg/kg
Riboflavin	110	-	130	mg/kg
Pyridoxin	4,8	-	7,6	mg/kg
Vitamin B ₁₂	0,11	-	0,17	mg/kg
Niacin	165	-	200	mg/kg
p-Aminobenzoensäure	2,9	-	5,6	mg/kg
Biotin	0,1	-	1,6	mg/kg
Ca-Pantothenat	14	-	23	mg/kg
Cholin	1,8	-	2,4	mg/kg
Inosit	35	-	41	mg/kg

Für den Proteingehalt von Hefe werden hier 54% und für Bakterien sogar 62-73% angegeben.

Die Aussichten für die Verbesserung der Ernährungslage in der Welt durch die petrobiologischen Prozesse sind verlockend. Die Zukunft wird zeigen, ob es der mikrobiologischen Verfahrenstechnik und den Lebensmittelfachleuten gelingen wird, die biologische Eiweißsynthese wirklich zu einer Grundlage der Nahrungsmittelbeschaffung zu machen.

Literatur

- SH. AIBA, A. E. HUMPHREY und N. F. MILLIS, *Biochem. Eng.* (New York) 1965, 15.
- A. CHAMPAGNAT, C. VERNET, B. LAINE und J. FILOSA, *Nature* (London) 197 (1963) 13.
- H. J. BUNKER, *Microbial Food in Global Impacts of Appl. Microb.* 1964, 234.
- 3a H. IZUKA und K. KOMAGATA, *Soil & Microbiol.* 1961.
- A. E. HUMPHREY, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 3.
- F. FUST, W. SCHNABEL und S. UHLMANN, *Die Brauerei* (Wissenschaftliche Beilage) 1951, Heft 8, S. 57, Heft 9, S. 71.

- E. BEERSTECHE, *Petroleum Microbiology*, New York (1954).
- C. E. ZOBELL, *Bact. Rev.* 10 (1946) 1; *Adv. Enzymol.* 10 (1950) 443.
- J. B. DAVIS und D. M. UPDEGRAFF, *Bact. Rev.* 18 (1954) 215.
- W. J. NICKERSON und R. G. BROWN, *Adv. Appl. Microbiol.* 7 (1965) 225.
- G. W. FUHS, *Arch. Mikrob.* 39 (1961) 374.
- A. CHAMPAGNAT, *Scientific American* 213 (1965) 13.
- A. CHAMPAGNAT, *Bull. Fed. Soc. Gynecol. Obstet. Langue Franç.* 15, XIV, XVI, XVIII, XX, XXII.
- 2a Y. IMADA, J. TAKAHASHI, K. YAMADA, K. UCHIDA und K. AIDA, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 45.
- K. YAMADA, J. TAKAHASHI und K. KOBAYASHI, *Nature* 198 (1963) 1115.
- 3a I. D. HILL und A. GORDON, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 91.
- Anonym, *Chem. & Eng. News* 44 (1966) 20.
- M. J. JOHNSON, *Chem. & Ind.* 1964 (5. September) 5.
- J. W. FOSTER, *Ant. v. Leeuwenhoek* 28 (1962) 241.
- J. W. FOSTER, *Oxygenases*, New York 1962.
- 17a W. C. EVANS, *J. Gen. Microb.* 32 (1963) 177.
- A. FIECHTER, *Habilitationsschrift ETH*, Zürich 1966.
- H. IZUKA und K. KOMAGATA, *J. Gen. Appl. Microbiol.* 10 (1964) 207, 223, 11 (1965) 1, 15, 91, 103, 331.
- Anonym, *Chem. & Eng. News* 45 (1967) 46.
- E. AZOULAY, P. COUCHOUD-BEAUMONT und J.-G. SENEZ, *Ann. Inst. Pasteur* 107 (1964) 520.
- TH. L. MILLER, ST. LIE und M. J. JOHNSON, *Biotechn. & Bioeng.* 6 (1964) 299.
- TH. L. MILLER und M. J. JOHNSON, *Biotechn. & Bioeng.* 8 (1966) 549.
- S.-I. OTSUKA, R. ISHII und N. KATSYA, *J. Gen. Appl. Microb.* 12 (1966) 1.
- H. IZUKA, M. SUEKANE und Y. NAKAJIMA, *J. Gen. Appl. Microb.* 11 (1965) 153.
- H. IZUKA, M. IIDA und Y. UNAMI, *J. Gen. Appl. Microb.* 12 (1966) 119.
- N. D. JERUSALEMSKII, E. A. ANDREEVA, E. L. GRISHANKOVA, E. L. GOLOVLEV, V. V. DOROKHOV und L. N. ZHUKOVA, *Prkladnaya Biokhim. Mikrobiol.* 1 (1965) 163.
- A. FIECHTER, im Druck.
- J. M. SHARPLEY, *Elementary Petroleum Microbiology*, Houston o. J.
- K. KOMAGATA, T. NAKASE und N. KATSUYA, *J. Gen. Appl. Microbiol.* 10 (1964) 313.
- C. McAULIFFE, *Nature* (London) 200 (1963) 1092.
- S. J. HOPKINS und A. C. CHIBNALL, *Biochem. J.* 26 (1932) 133.
- E. G. BAKER, *ACS Petroleum Div. Reprints* 1 (April 1956).
- R. D. SWISHER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 648.
- E. J. McKENNA und R. E. KALLIO, *Ann. Rev. Microbiol.* 19 (1965) 183.
- D. T. GIBSON, J. M. WOOD, P. J. CHAPMAN und S. DAGLEY, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 33.
- R. L. RAYMOND und J. B. DAVIS, *Appl. Microbiol.* 8 (1960) 329.
- The British Petroleum Co. Ltd., Niederländ. Pat. 6413217 (17. Mai 1965).
- The British Petroleum Co. Ltd., Niederländ. Pat. 296126 (10. Mai 1965).
- Société Française des Pétroles BP, Franz. Pat. 1393337 (1965).
- Société Française des Pétroles BP, Franz. Pat. 1393337 (Cl 10 g, Cl 2 d, 1965).
- British Petroleum Co. Ltd., Niederländ. Pat. 294223 (1965).
- Société Française des Pétroles BP, Franz. Pat. 1416057 (1965).
- B. WOLNAK, B. H. ANDREEN, J. A. CHISHOLM jr. und M. SAADAH, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 57.
- S. A. J. WASE, *J. Gen. Microb.* 42 (1966) 13.
- R. J. ERTOLA, M. D. LILLY und F. C. WEBB, *Biotechn. & Bioeng.* 7 (1965) 309.
- N. BLAKEBOROUGH, P. G. SHEPHERD und I. NIMMONS, *Biotechn. & Bioeng.* 9 (1967) 77.
- British Petroleum Co. Ltd., Brit. Pat. 914567 (1965).
- British Petroleum Co. Ltd., USA Pat. 3268412 (Cl 195-3, 1966).
- Esso Research and Engineering Co., Niederländ. Pat. 6514591 (1966).
- G. J. THIJSE und J. T. ZWILLING-DE VRIES, *Ant. v. Leeuwenhoek* 25 (1959) 332.

KURZE MITTEILUNGEN

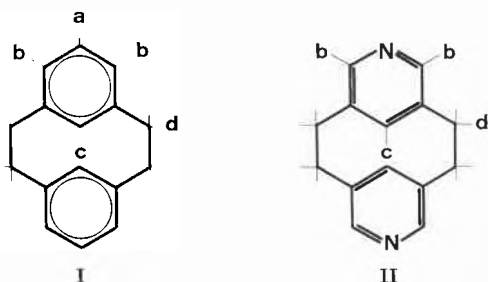
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Synthese von [2.2] (3,5) Pyridinophan*

Summary

The action of sodium on 3,5-di-chloromethyl-pyridine produced [2.2] (3,5) pyridinophane in low yield (~2%). The structure of the new ring system was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

Der räumliche Aufbau des erstmals von M. PELLEGRIN¹ dargestellten [2.2] Metacyclophan (I) ist heute dank den Arbeiten von W. BAKER² *et al.* (Dehydrierung zu Pyren), C. J. BROWN *et al.*³ (Kristallstrukturanalyse) und N. L. ALLINGER *et al.*⁴ (UV-Spektrum) recht gut bekannt. Die beiden Benzolringe sind treppenförmig fixiert und haben eine schwache Wannenform, wobei vor allem das das *c*-Proton tragende Kohlenstoffatom oberhalb der Ringebene liegt (0,143 Å). In einem Pyridinophan der Konstitution II müßten ähnliche sterische Verhältnisse vorliegen, d.h. die Pyridinringe sollten einen nichtebenen, wannenförmigen Aufbau zeigen⁵.



Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese stickstoffhaltiger Coronaphene⁶ für die Reihe der [2.2. ...]-(3,5) Pyridinophane interessiert. Es ist uns nun gelungen, das kleinste Ringsystem dieser Verbindungsgruppe, [2.2] (3,5) Pyridinophan (II) in reiner Form darzustellen. 3,5-Di-chlormethyl-pyridin⁷ wurde bei -80°C in Tetrahydrofuran mit Natrium bei Gegenwart von Tetraphenyläthylen umgesetzt. Das rohe Reaktionsprodukt chromatographierten wir an Alox, wobei vorerst durch

Eluieren mit *n*-Hexan Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan entfernt wird. [2.2] (3,5) Pyridinophan konnte dann durch Eluieren mit Methylenchlorid/Methanol (99:1) in nicht ganz reiner Form erhalten werden. Kristallisation aus Hexan/Methylenchlorid ergab die analysenreine Verbindung. Sie bildet farblose Nadelchen, welche bei $236\text{--}237^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Ausbeute 2%. Analyse (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ C 79,96 H 6,71 N 13,32%; gef. C 79,77 H 6,73 N 13,40%) und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergaben die berechneten Werte.

Ein wichtiger Beitrag zur Konstitutionsaufklärung ergab sich aus dem Massenspektrum. Der Molekül-Ionenpeak erscheint bei der berechneten Massenzahl m/e 210. Auffallend ist das außergewöhnlich intensive Fragment $\text{M} - \text{H}$ (m/e 209). Die Fragmentierung $\text{M} - \text{CH}_3$ (m/e 195) deutet auf eine schon in der Metacyclophanreihe beobachtete intramolekulare H-Umlagerung⁸ hin. [2.2]-Metacyclophan unterscheidet sich in seinem Massenspektrum durch die Abspaltung von Äthylen sehr charakteristisch von den höheren [2.2. ...] Metacyclophanen. Dieser Zerfall kann nun auch bei [2.2] (3,5) Pyridinophan beobachtet werden. Das Fragment $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ erscheint als sehr intensiver Peak mit der Massenzahl m/e 182 (metastabiler Peak bei m/e 158). Das Massenspektrum deutet also auf einen dem [2.2] Metacyclophan verwandten Aufbau des neuen Ringsystems hin.

Tabelle 1. Zuordnung der Protonenresonanzsignale von [2.2] (3,5) Pyridinophan; Spektren aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz

[2.2] Metacyclophan δ (in p.p.m.)	[2.2] (3,5) Pyridinophan δ (in p.p.m.)
H_a 7,26 H_b 7,03 H_c 4,25 H_d 3,05/2,05 AA'BB'-Spektrum (Schwerpunkte des Multipletts)	— 8,38 4,51 3,22/2,18 AA'BB'-Spektrum (Schwerpunkte des Multipletts)
AB ₂ C-Spektrum	A ₂ X-Spektrum

Diese Vermutung fand auch im Protonenresonanzspektrum (vgl. Tabelle 1) eine Bestätigung. Erwartungsgemäß liegen die ein A₂X-Spektrum bildenden Signale der aromatisch gebundenen *b*- und *c*-Protonen im Pyri-

* Eingegangen am 18. August 1967.

¹ *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 18 (1899) 458.

² *J. Chem. Soc.* 1951, 1114; *Chem. & Ind.* 1950, 77.

³ *J. Chem. Soc.* 1953, 3278.

⁴ *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1974.

⁵ Vgl. dazu auch die Untersuchungen von W. BAKER *et al.* (*J. Chem. Soc.* 1958, 3594) und M. ROSENBLUM *et al.* (*Tetrahedron Letters* 1962, 423) über [2.2] (2,6) Pyridinophan.

⁶ R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

⁷ KYOSUKE TSUDA *et al.*, *Pharm. Bull. (Japan)* 1 (1953) 144.

⁸ W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 187.

dinderivat bei tieferem Feld als diejenigen im [2.2] Metacyclophan. Diese Verschiebung nach tieferem Feld ist auch deutlich bei den aliphatischen *d*-Protonen feststellbar. [2.2] (3,5) Pyridinophan muß in seinem sterischen Aufbau dem [2.2] Metacyclophan sehr ähnlich sein. Dies kommt vor allem zum Ausdruck in der starken Verschiebung des Signals des *c*-Protons nach höherem Feld (δ 4,51, magnetische Anisotropie des benachbarten Pyridinrings) und in der Ausbildung eines AA'BB'-Spek-

trums durch die aliphatisch gebundenen *d*-Protonen (fixierte, nicht drehbare C—C-Bindung).

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

W. JENNY und H. HOLZRICHTER

Forschungslaboratorien der
CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

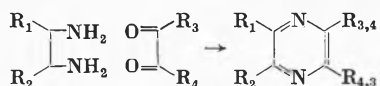
Synthesis of Ethyl-trimethyl-pyrazine, a new Constituent of Cocoa Aroma*

A recent study¹ of cocoa aroma by preparative gas-liquid chromatography has yielded, among a relatively important group of pyrazines, the ethyl-trimethyl-pyrazine (ETMP) a new substance² for which we have found no description in the literature, ETMP was identified by comparison of its infra-red and mass spectra with those of a synthetic sample. ETMP was synthesized³ as reference compound in various ways such as direct condensation, side chain or ring halogenation, metalation, followed by alkylation.

I. Synthesis of Ethyl Trimethyl Pyrazine

Cyclisation between an α -dicetone and an α -diamine – (in ethereal solution/room temperature⁴):

1. $R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$ and $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$



2. $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ and $R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

The starting α -diamine was prepared by reduction with Raney nickel alloy or lithiumaluminiumhydride (excess of LiAlH_4 /8 hours reaction / decomposition with ethyl acetate) of the corresponding dioxime. Its hydrochloride (+ HCl) was found easier to isolate and dry (azeotropic distillation e.g. with isopropanol) and could react directly with the diketone (a few KOH pellets were added). Tetramethyl-pyrazine being also formed during the preparation of the diamine, yields were low and in some cases did not exceed 5%. ETMP was either recovered by preparative gas-liquid chromatography or by fractional distillation (85 to 90°/10 Torr).

* Received September 20, 1967.

¹ J. P. MARION, F. MUGGLER-CHAVAN, R. VIANI, J. BRICOUT, D. REYMOND and R. H. EGLI, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1509.

² Mentioned at the A. C. S. Meeting, Chicago, 10th – 15th September, 1967.

³ Literature is mentioned when analogy was made with already known conditions of pyrazinic synthesis.

Structures of intermediate substances were confirmed by mass and/or infra-red spectra of GLC purified samples. Reaction yields (γ) given are conversion rates for one or two essays and can, therefore, certainly be improved.

⁴ T. ISHIGURO and M. MATSUMURA, *Chem. Abstr.* 52 (1958) 11862.

3. $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$ and $R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$ equimolecular amounts of pentane-2,3-dione and diamino-1,2-propane, stirred in diethyl ether, give a mixture of 3-ethyl-2,6-dimethyl-pyrazine (Kováts retention index⁵ SE 30/160° = 1080) 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine (1105) and the two corresponding-5,6-dihydro derivatives (1130). These last ones have been dehydrogenated by reflux of the mixture with KOH pellets. After distillation, the ethyl-dimethyl-pyrazines mixture obtained was methylated with CH_3Li (6) (CH_3I , Li) to yield ETMP ($\gamma = 34\%$).

4. $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ and $R_4 = \text{H}$. Diamino-1,2-propane combined with butane-2,3-dione to give 2,3,5-trimethyl-5,6-dihydro-pyrazine ($\gamma = 95\%$) which, dehydrogenated (e.g. by treatment with KOH) have yielded by distillation (59 to 63°/9 Torr – $\gamma = 58\%$) trimethyl-pyrazine, retention index SE 30/160° = 1005 – mass calculated for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 = 122.0844$ – found [mass spectrometry] 122.0841 – refraction index: $n_D^{23} = 1.4964$).

4.1. Ethylation⁶ with ethyl-lithium (C_2H_5 Br, Li) has yielded ETMP ($\gamma = 21\%$).

4.2. Ethylation with ethylbromide in boiling CS_2 and aluminium chloride as catalyst gives a lower yield ($\gamma = 6\%$).

II

Trimethyl-pyrazine was ring-halogenated either with free halogen or by oxidation with hydrogen peroxide, the trimethyl-mono-N-oxide obtained being treated with phosphorous-oxychloride⁷. The Grignard derivative (fine magnesium turnings / tetrahydrofuran) of this chloro-trimethyl-pyrazine reacted with ethyl sulfate to yield ETMP ($\gamma = 14\%$).

III

Side chain halogenation. Tetramethyl-pyrazine was brominated with N-bromo-succinimide (light and benzoyl-peroxide as catalyst-quantitative yield). The bromomethyl-trimethyl-pyrazine obtained was then methylated as its bromomagnesium derivative using methyl sulfate or methyl iodide to yield ETMP recovered by fractional distillation ($\gamma = 17\%$).

⁵ E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 915.

⁶ B. KLEIN and P. SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1844.

⁷ C. F. KOELSCH and W. H. GUMPRECHT, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1603.

IV

Side chain metalation. Tetramethyl-pyrazine, metalated with sodamide (Na/liquid NH_3 ⁸) or phenyl-sodium (chloro-benzene + Na, in benzene) reacted with methyl bromide (slight excess bubbled into the etheral or benzenic solution of pyrazine sodium derivative) to yield ETMP. A fractional crystallization was used to separate the ETMP from the recovered tetramethyl-pyrazine ($\gamma = 37\%$). This metalation method seemed to be the most efficient.

V. Physical constants of Ethyl-Trimethyl-Pyrazine

Colourless liquid which distils at 85 to 90°/10 Torr.
Strong roasted vegetable odour.

Mass calculated for $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$: 150.1157 – found (mass spectrometry using MS 9-A EI): 150.1149.

⁸ M. R. KAMAL and R. LEVINE, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3379, 27 (1962) 1355.

Refraction index: $n_D^{23} = 1.4893$.

Retention index according to Kováts = 1150 when using a $20' \times 3/8''$ column containing Chromosorb W (45 to 60 mesh) and 20% of Silicon Gum Rubber, helium feed rate: 150 ml/mn, temperature 160°C.

Infra-red spectrum: principal bands at 2966 (s), 2943 (s), 2878 (m), 1655 (m), 1454 (m), 1372 (m), 1205 (w), 1172 (w) (Liquid film – CsBr plates – P. E. 521 grating instrument).

NMR Spectrum in CCl_4 ($\text{TMS} = 0$). CH_2 : $\tau = 7.3$ (q), $J = 7.5$ Hz; 3 CH_3 : $\tau = 7.6$ (s); ethylic CH_3 : $\tau = 8.78$ (t), $J = 7.5$ Hz.

We wish to express our thanks to Dr. R. VIANI and Mr. J. BRICOUT for respectively infra-red and mass spectra, and to Professor H. PRINZBACH (Ecole de Chimie, Lausanne), for the NMR Spectrum.

JEAN PAUL MARION

Research Laboratories for Nestlé's Products,
Vevey (Switzerland)

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Ruzicka-Preis für Chemie. Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1967 Dr. GÜNTHER OHLOFF, Leiter einer Forschungsgruppe der Firma Firmenich & Cie. in Genf, für seine präparativen und stereochemischen Arbeiten auf dem Gebiete der terpenoiden Riechstoffe verliehen.

Stouffer-Preis. Der mit 50 000 Dollar dotierte Stouffer-Preis der Vernon-Stouffer-Stiftung in Cleveland geht an vier europäische Forscher: an den Stockholmer Physiologen U. S. VON EULER und den Pharmakologen PETER HOLTZ von der Universität Frankfurt für ihre Forschungen über hohen Blutdruck

und an die Londoner Biochemiker JOHN CORNFORTH und GEORGE POPJACK für Forschungsarbeiten über Arteriosklerose.

Lavoisier-Medaille. Die Société chimique de France hat die Lavoisier-Medaille Prof. Dr. E. THILO, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, verliehen.

† **Heinrich Mohn.** Kurz nach seinem 100. Geburtstag, den er in erstaunlicher Rüstigkeit hatte feiern können (*Chimia* 21 [1967] 474), ist in Basel HEINRICH MOHN, alt Direktor der CIBA AG, gestorben.

Universität Zürich. Dr. FRIEDRICH ULMER hat sich für das Gebiet der Mathematik habilitiert.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Oktober: Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Herzaktive Glucoside als Abwehrstoffe bei Insekten (mit Tonfilm). – 2. November: Prof. Dr. H. BALLI (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), Tetrazolverbindungen, ihre Synthese und Reaktivität. – 16. November: Prof. Dr. H. HELLMANN (Forschungsleiter der Chemischen Werke Hüls, Marl, Deutschland), Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen.

Chemische Gesellschaft Freiburg. 24. Oktober: Prof. Dr. HEINRICH LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Physikalische Chemie und das Problem der chemischen Reaktivität. – 14. November: Prof. Dr. ALBERT ESCHENMOSER (ETH, Zürich), Auf dem Wege zu einer Synthese des Vitamins B₁₂.

Société chimique de Genève. 20 octobre: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zü-

rich), Propriétés spectroscopiques de systèmes monocycliques. – 10 novembre: Dr. R. A. BOISSONNAS (Sandoz, Basel), La recherche scientifique dans l'industrie pharmaceutique. **Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.** 2. November: Dr. B. MEERKÄMPFER (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA), Photoadhäsion, eine neue Art der Herstellung von Strich- und Rasterbildern. – 16. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München), Internationale Konferenz über die wissenschaftliche Photographie: ein Bericht.

ILMAC 68 und 2. Schweizerisches Treffen für Chemie. Vom 9. bis 14. September 1968 wird in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die 4. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, ILMAC 68, stattfinden. In Verbindung mit dieser Fachmesse wird auf Einladung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes das 2. Schweizerische Treffen für Chemie

durchgeführt werden. Diese Reihe von Fachtagungen fußt auf den positiven Erfahrungen des ersten Schweizerischen Treffens für Chemie, das anlässlich der ILMAC 66 abgehalten wurde, und umfaßt reichhaltige und anspruchsvolle Vortragsprogramme. Dem Patronatskomitee gehören folgende Gesellschaften und Institutionen an: Schweizerische Chemische Gesellschaft, Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Automatik, Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische Gesellschaft für klinische Chemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen in der Technik, Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker, Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, Eidgenössische Lufthygienekommission. Eine Einladungsschrift für Aussteller ist bereits erschienen. Das gedruckte Tagungsprogramm wird anfangs 1968 vorliegen. Beides kann beim Sekretariat der ILMAC 68, Postfach, CH-4000 Basel 21, angefordert werden.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. Vom 4. bis 8. März 1968 findet an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein Abwasserbiologischer Einführungskurs statt. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an den Kursleiter Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22.

Physikalisch-chemische Methoden der Korrosionsprüfung lautet das Thema der Korrosionstagung 1968, welche die Arbeitsgemeinschaft Korrosion am 23. und 24. April 1968 in Frankfurt am Main als 34. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion durchführen wird. Anmeldungen von Vorträgen werden bis zum 1. Dezember 1967 erbeten. Die Adresse lautet: Europäische Föderation Korrosion, Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main 7.

Comité International des Dérivés Tensio-Actifs. Der nächste Kongreß des C.I.D. findet vom 9. bis 13. September 1968 in Barcelona (Spanien) statt.

Interkama. In Düsseldorf wird vom 9. bis 15. Oktober 1968 der 4. Internationale Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, Interkama, durchgeführt. Auskunft durch die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10 203, D-4 Düsseldorf 10.

Dechema-Erfahrungsaustausch. Die Blattfolge *Rühren* des Dechema-Erfahrungsaustausches, zusammengestellt von Prof. Dr. F. KNEULE, München, ist jetzt in einer Neuauflage erhältlich bei der Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main. Der Preis beträgt DM 26,40 für Nichtmitglieder der Dechema. Mitglieder erhalten einen Rabatt von 20%. Für den Plastik-Ringordner werden zusätzlich DM 3,85 berechnet.

Einführung in die Stereochemie. Im Verlag Chemie ist das Buch von K. MISLOW, *Einführung in die Stereochemie*, in deutscher Übersetzung erschienen. Es kostet broschiert DM 19,-. Die amerikanische Originalausgabe wurde in *Chimia* 20 (1966) 373 besprochen.

International Journal of Mass Spectrometry. Die Elsevier Publishing Company, Amsterdam, will mit der Herausgabe einer neuen zweimonatlich erscheinenden Zeitschrift mit dem obigen Titel beginnen. Es werden Arbeiten sowohl über Grundlagenforschung wie Anwendung der Massenspektrometrie in Englisch, Deutsch und Französisch publiziert. Nähere Angaben sowie Probeexemplare werden demnächst erhältlich sein bei Elsevier Publishing Company, P.O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

Intra-Science Chemistry Reports heißt eine neue Schriftenreihe der Intra-Science Research Foundation, Santa Monica (Cal., USA). Das kürzlich erschienene erste Heft trägt den Titel *Current Studies of Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry* (Verfasser: G. SOSNOVSKY). Der Abonnementspreis pro Jahrgang (4 Hefte) beträgt \$ 14.00.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Séguin Urs, cand. chem., Thiersteinerrain 138, 4059 Basel
Weller Wolfgang, cand. chem., 2, rue des Agges, 1630 Bulle

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen in der Technik

Textiltagung vom 24. August 1967 in St. Gallen

M. CORDELIER (Institut Textile de France, Boulogne), *Organisation et activités de l'Institut Textile de France*

Dans son introduction, l'auteur dresse un tableau statistique de l'industrie française en général où il montre que 0,1% du nombre total d'entreprises emploie plus de 30% des effectifs totaux de salariés de l'industrie et réalise plus de 42% de la production industrielle française. L'industrie française est donc caractérisée d'une part par un grand nombre d'entreprises petites et moyennes, d'autre part par un petit nombre de grandes entreprises dont l'importance économique est prépondérante.

L'industrie textile française permet des observations de même nature que l'ensemble de l'industrie. Cependant, si elle emploie au total 7,58% des salariés de l'ensemble de l'industrie, sa part n'est que 2,28% des très petites entreprises alors qu'elle

s'élève à 11,5% des entreprises de moyenne à grande importance et 8,5% des très grandes entreprises.

L'industrie textile est donc caractérisée par des entreprises relativement plus importantes que dans les autres secteurs de production.

Le taux de rentabilité des entreprises textiles, apprécié en pourcentage des résultats bruts d'exploitation par rapport au chiffre d'affaires hors taxes, est élevé pour les très petites entreprises – qui ont de faibles charges d'exploitation – et pour les très grandes entreprises – qui compensent les charges d'exploitation par une haute productivité. Le taux de rentabilité est faible par contre pour les entreprises occupant de 10 à 500 salariés.

Le taux des investissements des entreprises textiles françaises est naturellement proportionnel à l'importance du chiffre d'affaires.

Les budgets consacrés à la recherche et au développement par les entreprises textiles sont de 2,9% de leur chiffre d'affaires, alors que l'industrie textile ne réalise que 2,45% du chiffre d'affaires total de l'industrie. L'industrie textile fait donc un effort de recherches raisonnable, mais on peut considérer qu'il devrait être accru.

On ne peut cependant attendre cet effort supplémentaire des entreprises petites et moyennes, car les investissements en recherche et développement dépassent leur capacité financière. De plus, la recherche et le développement ne sont susceptibles de produire des résultats utiles que si l'unité de recherches et les moyens dont elle dispose dépassent un seuil d'efficacité qui est assez élevé.

Mais ce qu'une entreprise isolée ne peut faire devient possible à l'ensemble des entreprises: la solution réside donc dans la recherche collective.

C'est cette solution qui a été adoptée par l'industrie textile française depuis 1946 et qui est l'œuvre de l'Institut Textile de France (I.T.F.). – L'I.T.F. a plusieurs fonctions:

1. *la Recherche*, qui est effectuée par ses Laboratoires Centraux de Boulogne (Paris) et par les huit Laboratoires Affiliés situés à Roubaix, Armentières, Rouen, Troyes, Mulhouse, Lyon, Mazamet et Paris; ces Laboratoires partagent leurs activités entre la recherche fondamentale, la recherche appliquée, la mise au point de méthodes d'essais;
2. *le Développement*, qui est la transposition à l'industrie des résultats de laboratoire; pour aider à cette transposition, l'I.T.F. dispose de quatre ateliers d'expérimentation (coton, laine, ennoblement, soierie) équipés de matériel industriel;
3. *les Analyses, Essais et Contrôles*, effectués à la demande particulière des entreprises par les Centres Affiliés de l'I.T.F.;
4. *l'Aide Technique Directe* qui consiste à aider les entreprises à résoudre les problèmes pratiques (*trouble shooting*), à régler les machines et à décider de la meilleure implantation du matériel;
5. *l'Information des Entreprises*: les entreprises ont besoin d'une aide diversifiée; pour y répondre l'I.T.F. met à leur service:
 - le *Bulletin de l'Institut Textile de France*, qui publie les études originales des Laboratoires Centraux et Affiliés et des sélections d'analyses d'articles et de brevets,
 - une Bibliothèque publique,
 - une Section de traductions,
 - un Atelier de reproduction de documents,

- un Service de Renseignements qui répond à près de 5000 demandes par an,
- un bulletin de liaison et de vulgarisation intitulé *I.T.F.-Actualités*,
- des Conférences Régionales,
- des Journées spécialisées;
- 6. *la Formation Technique Supérieure*, enseignement à plein temps, donnant une spécialisation textile aux ingénieurs diplômés des Grandes Ecoles; cet enseignement est sanctionné par le diplôme d'Ingénieur de l'Institut Textile de France;
- 7. *la Formation Permanente des Cadres*, caractérisée par des sessions de courte durée destinées à l'actualisation des connaissances des ingénieurs et techniciens supérieurs en poste dans l'industrie;
- 8. *l'Etude du Matériel*, en liaison avec les constructeurs de machines textiles et les Ateliers d'Expérimentation;
- 9. *la Normalisation* du matériel, des produits et des méthodes d'essai, analyse et contrôle.

Toutes ces actions servent directement ou indirectement au progrès de l'industrie textile.

Parmi elles, les travaux de Développement sont ceux qui coûtent le plus cher; depuis peu, l'Etat a accepté d'aider financièrement les Instituts et les entreprises dont les actions concernent des objectifs considérés comme prioritaires pour le progrès technique et économique de la nation.

Cette aide reste encore modeste. Une certaine forme de coopération internationale en recherche et développement permettrait une efficacité plus grande, en évitant les doubles emplois de pays à pays.

L'auteur montre enfin les dangers pour le progrès industriel, technique et scientifique, constitué par l'exode des chercheurs européens vers les U.S.A. et conclut à la nécessité d'actions visant à conserver ces chercheurs, à limiter le nombre excessif des études poursuivies à la fois et les excès de dépenses par vieillissement accéléré des équipements – équilibre à rechercher entre la richesse nationale, les sommes consacrées à la recherche et la rentabilité probable de ce processus aléatoire. *Autoréférent*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1967, kumulativ für Januar–Juli 1967,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Juli 1967	Juli 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Juli 1966
Maschinen und Apparate	278 770	23,1	1 880 420	271 765	22,5	1 790 895
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	74 820	6,2	499 562	64 779	5,4	459 139
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 185	4,2	359 931	53 984	4,5	339 183
Diverse Fahrzeuge	8 196	0,7	55 107	9 831	0,8	53 747
Diverse Metalle	71 294	5,9	512 453	75 126	6,2	520 246
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	47 719	4,0	300 260	37 113	3,1	290 590
Uhren	162 317	13,5	1 173 198	174 387	14,5	1 098 975
Chemische Erzeugnisse	242 791	20,1	1 817 685	242 595	20,1	1 670 573
Textilien*	104 582	8,7	791 004	113 862	9,4	787 868
Erzeugnisse übriger Industrien	164 379	13,6	1 097 547	162 624	13,5	997 071
Total	1 206 053	100,0	8 487 167	1 206 066	100,0	8 008 287

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

0,0 %

+ 6,0 %

* Ohne Position 5910,01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juli 1967	Juli 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Juli 1966
Maschinen und Apparate	157 142	10,8	1 068 889	155 805	11,0	1 055 585
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	62 789	4,3	473 502	66 941	4,7	450 336
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	32 067	2,2	224 136	28 920	2,1	244 165
Diverse Fahrzeuge	96 183	6,6	935 177	120 623	8,5	933 245
Diverse Metalle	159 704	10,9	1 117 993	156 312	11,0	1 113 974
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	42 061	2,9	405 251	49 953	3,5	345 581
Uhren	7 663	0,5	58 478	7 425	0,5	49 393
Chemische Erzeugnisse	168 436	11,5	1 149 602	156 730	11,0	1 017 348
Textilien*	128 028	8,8	1 001 252	115 489	8,1	867 099
Erzeugnisse übriger Industrien	606 102	41,5	3 906 322	562 123	39,6	3 643 819
Total	1 460 175	100,0	10 340 603	1 420 321	100,0	9 720 545

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 2,8 %

+ 6,4 %

*Ohne Position 5910.01

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1967, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhr/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juli 1967	Total Jan.-Juli 1967	Juli 1966	Total Jan.-Juli 1966	Juli 1967	Total Jan.-Juli 1967	Juli 1966	Total Jan.-Juli 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3197	27869	3774	25705	16523	107902	19794	103178
Organische chemische Erzeugnisse	29	84562	610114	66416	522136	52063	372851	45077	310101
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	50407	383724	53022	358514	10284	72310	9372	62260
Düngemittel	31a	106	1304	380	2212	5992	30236	5221	28834
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	53664	386129	61842	400586	12236	82972	11542	71177
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	12545	86015	9312	70895	6070	45837	4196	40376
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5267	38392	6233	38690	4065	30248	3988	26020
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	674	4670	694	4270	1262	10705	1536	10866
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	366	2797	281	1666	411	3290	405	2410
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	57	326	27	223	666	4053	689	3962
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	12653	140707	23439	128875	9004	64384	9574	68776
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	15232	108225	13660	91290	29834	206184	27767	180580
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4061	27413	3515	25511	20026	118630	17569	108808
Total		242791	1817685	242595	1670573	168436	1149602	156730	1017348

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 0,1 % + 8,8 %

+ 7,5 % + 13,0 %

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 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.

Marokko

Die Freihandelszone Tanger wurde am 30. Juni 1967 dem Betrieb übergeben. Bis jetzt bestehen zehn Lagerhäuser privater Firmen, sechzig weitere sind geplant.

Korea

Das Ministerium für Handel und Industrie hat die Anzahl der unter die automatische Einfuhrgenehmigung (Automatic Approval) fallenden Positionen erheblich erhöht. Unter die neuen Automativ-Approval-Positionen fallen u.a. auch verschiedene Pharmazeutika. Mit dieser Maßnahme ist die Importliberalisierung auf 87% der Einfuhrpositionen gestiegen, was im wesentlichen auf die Aufnahme Koreas in das GATT zurückzuführen ist.

Ungarn

Bei der Einfuhr von Pharmazeutika gelten folgende Richtlinien: 1. Die Einfuhr wird allgemein über die staatliche Med-

impex abgewickelt. 2. Angebote ausländischer Fabrikanten werden in der Regel dem Gesundheitsministerium zur Prüfung zugeleitet. Dieses hat festzustellen, ob gleichartige ausländische Produkte bereits eingeführt werden. In letzterem Falle können sich Einfuhrchancen nur bei einem preisgünstigeren Angebot ergeben, sofern ein Bedarf auf dem ungarischen Markt besteht. 3. Soweit die Regierung am Import neuer Pharmazeutika interessiert ist, läßt sie sich von den Beratern der ausländischen Produzenten eingehend über diese Produkte orientieren.

Chile

Die Zentralbank hat mit Zirkular 889 vom 28. Juli 1967 die Vorschriften über die Deviseneindeckung neu gefaßt. So muß nunmehr für alle Einfuhroperationen die Deviseneindeckung innerhalb von 60 Tagen dato Konnossement erfolgen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Communiqué des Pressedienstes der Sandoz AG

Die Verwaltungsräte der Sandoz AG, Basel, der Dr. A. Wander AG, Bern, und der Glaro AG, Fribourg, sind übereingekommen, den Aktionären der genannten Gesellschaften eine enge Zusammenarbeit des Wander-Konzerns und des Sandoz-Konzerns zu empfehlen. Sie sind überzeugt, daß es im Interesse der beiden Konzerne und ihrer Aktionäre liegt, ihre Forschung, Fabrikation, Vertrieb und Administration eng aufeinander abzustimmen. Sie versprechen sich damit nicht nur eine sinnvolle Aufgabenverteilung und wirksame Rationalisierung, sondern auch eine Steigerung der dynamischen Entwicklung in beiden Unternehmen.

Es wird das Bestreben der zusammenarbeitenden Konzerne sein, auf der Basis ihrer intensiven pharmazeutisch-medizinischen Forschung, die weiter ausgebaut werden soll, wesentliche Beiträge an die Entwicklung hochwertiger Pharmazeutika und an die Lösung wichtiger Ernährungsprobleme zu leisten. Das Zusammengehen mit weitgesteckten gemeinsamen und langfristigen Zielen stellt an die Direktionen und alle Mitarbeiter der beteiligten Firmen und ihrer Tochtergesellschaften große Anforderungen. Die neuen Aufgaben werden mit Initiative und Erfolgswillen in Angriff genommen.

Die enge Zusammenarbeit soll durch einen Austausch von Sandoz-Aktien gegen Aktien der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG gesichert werden, in der Weise, daß den Aktionären der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG das Recht zustehen soll, Namenaktien der Dr. A. Wander AG im Nennwert von je Fr. 600.- (d.h. 2 Aktien Serie B à nom. Fr. 300.- oder 6 Aktien Serie A à nom. Fr. 100.-) oder Namenaktien der Glaro AG im Nennwert von je Fr. 1000.- (d.h. 2 Aktien Serie B à nom. Fr. 500.- oder 10 Aktien Serie A II à nom. Fr. 100.- oder 20 Aktien Serie A I à nom. Fr. 50.-) in je 1 Namenaktie der Sandoz AG im Nennwert von Fr. 500.- umzutauschen. Der Umtausch erfolgt einschließlich Dividendenanspruch für das Jahr 1967.

Zur Bereitstellung der für den Umtausch erforderlichen Anzahl von Aktien der Sandoz AG wird der Verwaltungsrat dieser Gesellschaft einer auf den 24. Oktober 1967 einzuberufenden Generalversammlung der Aktionäre eine Kapitalerhöhung um 20 Millionen Franken durch Ausgabe zu pari von 40000 neuen

Namenaktien im Nennwert von je Fr. 500.- mit Dividendenanspruch ab 1. Januar 1967 beantragen, Emissionsstempel zu Lasten der Gesellschaft.

Diese 40000 neuen Aktien sollen unter Ausschluß des Bezugsrechtes der Altaktionäre von der Sandoz Holding AG gezeichnet und liberiert und in der Zeit vom 10. November 1967 bis 8. Dezember 1967 den Aktionären der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG, wie vorstehend erwähnt, zum Umtausch angeboten werden. Während dieser Frist können auch je 30 Wandelobligationen der Dr. A. Wander AG bei den Banken statt in 2 Wander-Aktien direkt in 1 Sandoz-Aktie umgetauscht werden.

Bei Zustimmung der Generalversammlungen der Aktionäre zur beabsichtigten Transaktion wird die Sandoz Holding AG den Aktionären der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG Anfangs November eine formelle Tauschofferte für ihre Aktien unterbreiten.

Im Rahmen der engen Zusammenarbeit wird der außerordentlichen Generalversammlung der Aktionäre der Sandoz AG die Zuwahl von zwei Vertretern der Hauptaktionäre der Firmen Dr. A. Wander AG und Glaro AG in den Verwaltungsrat der Sandoz AG vorgeschlagen werden, während umgekehrt den außerordentlichen Generalversammlungen der Aktionäre der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG die Zuwahl von zwei Vertretern der Sandoz AG in die Verwaltungsräte der beiden Gesellschaften beantragt werden wird. Die außerordentlichen Generalversammlungen der Aktionäre der Dr. A. Wander AG und der Glaro AG werden auf den 25. Oktober 1967 einberufen.

Der Verwaltungsrat wird der außerordentlichen Generalversammlung der Aktionäre der Sandoz AG gleichzeitig eine weitere Kapitalerhöhung um 10 Millionen Franken durch Ausgabe von 20000 neuen Namenaktien à nom. Fr. 500.- vorschlagen, mit Dividendenberechtigung ab 1. Januar 1967, Emissionsstempel zu Lasten der Gesellschaft. Diese zweite Tranche der Kapitalerhöhung soll den Altaktionären reserviert sein und soll ihnen in der Zeit vom 30. Oktober 1967 bis 10. November 1967 im Verhältnis von einer neuen Aktie auf 10 alte zum Preis von Fr. 1000.- (Fr. 500.- Nennwert und Fr. 500.- Agio) zum Bezug angeboten werden.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Les complexes en chimie analytique. Par A. RINGBOM. XIV + 369 pages. Dunod, Paris 1967. Reliée 68 F. – Cet ouvrage, publié en anglais en 1963, a eu un grand succès. C'est une synthèse remarquable d'un domaine particulièrement important en chimie analytique. En fait, sous le nom de complexes, l'auteur comprend aussi les systèmes acide-base et il étudie les particules non seulement en phase aqueuse (équilibre – masage – titration complexométrique – titration acide-base) mais aussi dans le cas de l'extraction et des échangeurs d'ions. A la fin de chaque chapitre, l'auteur donne quelques exercices numériques avec la marche à suivre et le résultat, ce qui aide beaucoup à la compréhension. Lorsqu'il y a beaucoup de particules en solution, la recherche de leur concentration à l'équilibre est laborieuse. Grâce à de judicieuses approximations et à l'emploi de graphique on parvient à résoudre aisément la plupart des problèmes qui se posent à l'analyste. Il faut donc être reconnaissant au Professeur M. PÂRIS d'avoir traduit cet ouvrage, et remarquablement. Nous ferons pourtant un petit reproche aux responsables de cette édition: la table des matières a été simplifiée. Par exemple pour trouver les termes «fluorure» ou «cyanure», il faut chercher dans «ions». A la lettre F ou C, il n'y a rien. Les cations par contre se trouvent à l'initiale de leur nom; ce qui ne simplifie pas la recherche de la valeur des constantes données dans les 79 dernières pages de cet ouvrage. Les principaux chapitres de ce livre sont: les réactions entre métaux et coordinats; nomenclature; considérations générales; vitesse de réaction. Les équilibres et le calcul des constantes conditionnelles. Le masage: dans le cas de la formation d'un complexe, d'une réaction de précipitation ou de couple Redox. Les titrations complexométriques. Les titrations acide-base. Les complexes et les échangeurs d'ions. L'extraction en présence de complexes. Les complexes en analyse photométrique. – Ouvrage de valeur, indispensable à l'analyste et fort bien présenté.

D. Monnier

Gelchromatographie. Gelfiltration. Gelpermeation. Molekülsiebe. Von H. DETERMANN. XII + 204 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 32,-. – Ein ausgezeichnetes Buch, das die Ziele des Verfassers vollständig erreicht und das allen Biochemikern und biochemisch orientierten Forschern von sehr großem Nutzen sein wird. Die Organiker und die Polymerchemiker sind jedoch an diesem Buch auch interessiert, weil sie hier eine ausführliche Besprechung der Gele finden, die in organischen Lösungsmitteln für Gelchromatographie angewendet werden können. Der Verfasser behandelt nach einer historischen und allgemeinen Einführung die Praxis der Gelfiltration (oder der Gelchromatographie, wie der Verfasser vorzieht, sie zu bezeichnen), die Theorie und Anwendungsprinzipien und bringt schließlich eine Reihe von Beispielen. Das Kapitel über die Praxis der Gelfiltration enthält eine große Fülle von Informationen über im Handel erhältliche Gele und Apparate, über zahlreiche kleine, aber doch wichtige Labortricks, die man sonst meistens in den Publikationen nicht findet. Das Ziel des Verfassers ist eben, den Anfängern beizustehen. Die Theorie ist entsprechend kurz (etwa 30 Seiten), aber sehr klar und einwandfrei behandelt. Äußerst wertvoll wird das Kapitel über Anwendungsprinzipien sein, denn dieses Kapitel wird dem Leser erlauben, die Gelchromatographie für sein eigenes, spezielles Problem zweckmäßig anzuwenden, ist doch die Gelchromatographie nicht nur eine Auftrennungstechnik, sondern sie erlaubt auch das Untersuchen spezieller Probleme (wie Bestimmung von Molekülgrößen und von Assoziationsgleichgewichten oder der Gelstruktur usw.) mit einem minimalen Aufwand an Apparaten und Material. Auch als Trennungsmethode erlaubt sie dem Forscher eine erhebliche Bewegungsfreiheit, weil das Gel und sein Trennvermögen unter vielen Bedingungen beinahe konstant bleibt; die spezifische Einwirkung auf Molekülgrößen oder auf Assoziationsgleichgewichte kann daher zu sehr wirksamen Trennungsmethoden führen. Dieses Buch wird sicher in vielen biochemischen Bibliotheken seinen Platz verdienen und finden.

G. Semenza

Weitere eingegangene Bücher Besprechung vorbehalten

- Design of Active-Site-Directed Irreversible Enzyme Inhibitors.* Von B. R. BAKER. XIII + 325 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 108 s.
- Dreiringe mit zwei Heteroatomen.* Oxazidine – Diazidine – Cyclische Diazoverbindungen. Von E. SCHMITZ. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 9. XII + 179 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 58,-.
- Heterocyclic Compounds, Vol. 8. Tetrazoles, Tetrazines, and Purines and Related Ring Systems.* Von R. C. ELDERFIELD. VIII + 462 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 225 s.
- Reaction Index of Organic Syntheses.* Von S. SUGAWA und S. NAKAI. 251 Seiten. Verlag Hirokawa, Tokio, und Wiley, New York/London 1967. Gebunden 70 s.
- Selected Readings in Chemical Kinetics.* Von MARGARET H. BACK und K. J. LAIDLER. VIII + 175 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 30 s.
- Die Synthese von einheitlichen Polymeren.* Von J. H. WINTER. XIV + 415 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 89,-.
- Physical Chemistry of Surfaces.* Von A. W. ADAMSON. 2. Auflage. XX + 747 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 120 s.
- Colloid Stability in Aqueous and Non-Aqueous Media.* Discussion of the Faraday Society, No. 42. 322 Seiten. The Faraday Society, London 1967. Auslieferung Butterworth, London. Gebunden £ 5.
- Perspectives in Structural Chemistry, Vol. 1.* Herausgegeben von J. D. DUNITZ und J. A. IBERS. X + 199 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 80 s.
- Einführung in die präparative organische Chemie.* Von W. STRECKE. 2. Auflage. 232 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 8,50.
- Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 2: Iron to Manganese.* Herausgegeben von A. STANDEN. 2. Auflage. XIV + 905 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s).
- Qualitative Analyse.* Von H. HOFMANN und G. JANDER. 3., durchgesehene und verbesserte Auflage. Sammlung Götschen, Band 247/247 a. 308 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Broschiert DM 5,80.
- Die Chemie der Kunststoffe.* Von K. HAMANN. 2., neu überarbeitete Auflage. Sammlung Götschen, Band 1173/1173 a. 177 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Broschiert DM 5,80.
- Fruchtsäuren.* Wissenschaft und Technik. Von H. RUDY. 134 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1967. Gebunden DM 38,-.
- Poly- α -Amino Acids. Protein Models for Conformational Studies.* Von G. D. FASMAN. Biological Macromolecules Series, Vol. 1. XVI + 764 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 34,50.
- Peptides. Proceedings of the Eight European Peptide Symposium, Noordwijk, The Netherlands, September 1966.* Herausgegeben von H. C. BEYERMAN, A. VAN DE LINDE und W. MAASSEN VAN DEN BRINK. XII + 292 Seiten. North-Holland, Amsterdam 1967. Gebunden Hfl. 45,-.
- Chemical Yield Determinations in Radiochemistry.* Von E. F. NORTON. Nuclear Science Series, Radiochemical Techniques, Nr. 3111. IV + 95 Seiten. National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1967. Broschiert \$ 3,00.
- An Introduction to the Alkaloids.* Von G. A. SWAN. 326 Seiten. Verlag Blackwell, Oxford/Edinburgh 1967. Gebunden 63 s.
- The Alkaloids, Vol. IX.* Herausgegeben von R. H. F. MANSKE. XVI + 589 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 27,00.
- Reagents for Organic Synthesis.* Von L. FIESER und MARY FIESER. VIII + 1457 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden.
- Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 5.* Herausgegeben von A. STREITWIESER und R. W. TAFT. X + 358 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 130 s.
- Conformation of Biopolymers, Vol. 1. Papers read at an International Symposium held in Madras, January 1967.* Herausgegeben von C. N. RAMACHANDRAN. XIV + 425 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 110 s.
- Die Nährpräparate für Säuglinge und Kleinkinder.* Im Auftrag des Schweizerischen Apothekervereins zusammengestellt von H. KRAMER. 39 Seiten. Schweizerischer Apothekerverein, Zürich 1967. Broschiert Fr. 5,-.
- Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule.* Proceedings of the 13th Conference on Chemistry at the University of Brussels, October 1965. X + 350 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 126 s.

Umlagerungsreaktionen an Indol-Derivaten

Von E. GIOVANNINI und F. KARRER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

Summary

A review is given of numerous rearrangements (with migration of substituents from position 2 $\rightleftharpoons$ 3) which have been observed on indoxyl-, oxindole-, indoline, indole- and indolenine-derivatives. The mechanisms of all these rearrangements can be reduced *formally* to the mechanism of the pinacole-, pinacolone- or retropinacolone-rearrangement, with the exception of the Plancher-rearrangement.

Zahlreiche Umlagerungsreaktionen der verschiedensten Indol-Derivate, bei welchen unter verschiedenen Einwirkungen (Säuren, Basen, Wärme) einer oder sogar beide Substituenten von der 2- zur 3-Stellung oder umgekehrt von der 3- in die 2-Stellung* verlagert werden, sind in den letzten Jahrzehnten bekanntgeworden. Auf den ersten Blick scheinen diese Reaktionen recht verschiedenartig zu verlaufen.

Ihre Klassifizierung könnte entweder nach den gemeinsamen Merkmalen (funktionellen Gruppen) der Edukte oder aber nach den Typen der stabilen Umlagerungsprodukte (Indoxyl-, Oxindol- oder Indol- und Indolenin-Derivate) vorgenommen werden.

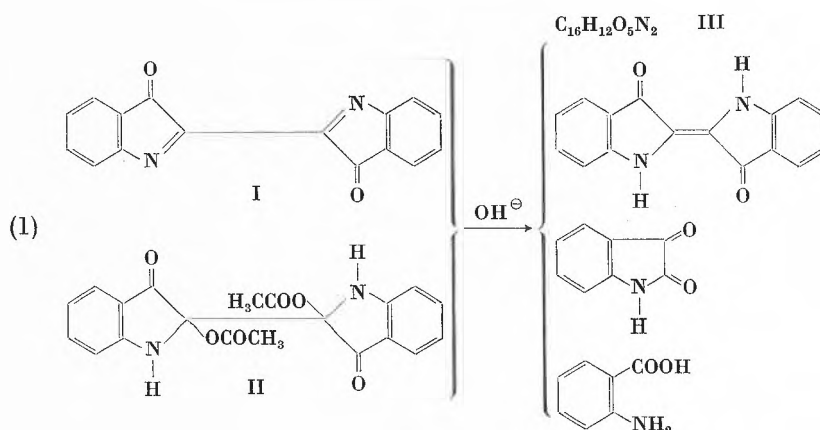
In dieser gestrafften Zusammenfassung – welche keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt – soll der letztere, nach unserer Ansicht zweckmäßigere und übersichtlichere Weg beschritten werden, wobei jeweils auch die von den betreffenden Autoren vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismen beigelegt werden.

1. Oxindol-Derivate als Umlagerungsprodukte

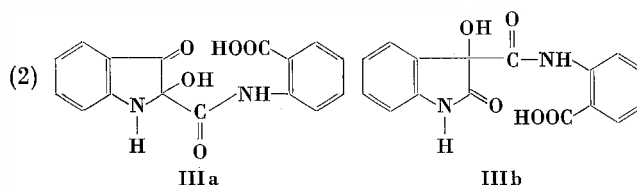
1.1. 3-Hydroxy-oxindole (Dioxindole)

1911 untersuchten KALB und BAYER¹ eingehend die Zersetzungsprodukte des von ihnen entdeckten Dehydroindigos (I), die durch Einwirkung von Mineralsäuren oder Alkalien entstehen. Dabei isolierten diese Autoren nach vorsichtiger Hydrolyse von I, aber auch

von 2,2'-Diacetoxy-2,2'-diindoxyl (II) mit verdünnter Natronlauge die schon von MARCHLEWSKI und RADCLIFFE² beschriebene, farblose Diisatin- oder Indigosäure (III, $C_{16}H_{12}O_5N_2$) neben Indigo, Isatin und Anthranilsäure (I):



Durch erneute Behandlung der Diisatinsäure (III) mit 10prozentiger Kalilauge bei 85°, nun aber in Abwesenheit von Sauerstoff, gelang es, die Diisatinsäure – über deren Konstitution noch nichts bekannt war – quantitativ in 3-Hydroxy-oxindol und Anthranilsäure zu spalten. Auf Grund dieses Befunds zogen KALB und BAYER zunächst folgende zwei Formeln in Erwägung (2):



Nach weiteren Untersuchungen konnte jedoch die Formel IIIb als die zutreffende angenommen werden. Diese Struktur setzt aber voraus, daß an I bzw. II unter dem Einfluß des Alkalis eine Umlagerung eingetreten ist. Der Beweis für das Eintreten einer solchen Umlagerung ist von KALB und BAYER an dem analog gebauten,

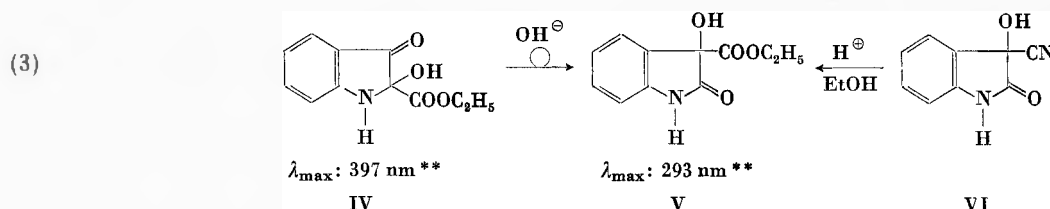
* Alle ändern, nicht in diesem Sinne verlaufenden oder bei der Massenspektrometrie beobachteten Umlagerungen von Indol-Derivaten sollen hier nicht berücksichtigt werden.

¹ L. KALB und J. BAYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44 (1911) 1455.

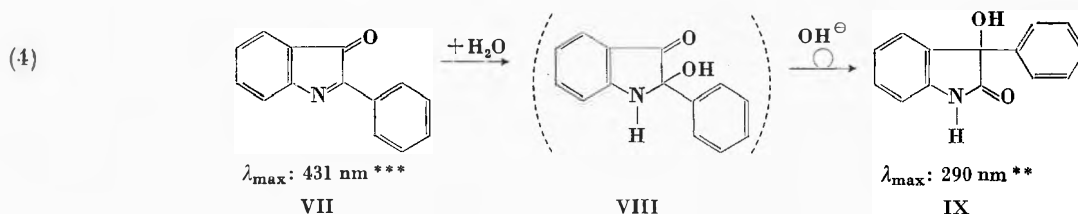
² L. MARCHLEWSKI und L. G. RADCLIFFE, *J. prakt. Chem.* [2] 58 (1898) 102.

bereits von BAEYER³ synthetisierten 2-Carbäthoxy-2-hydroxy-indoxyl* (IV, sogenannter Indoxanthinsäure-äthylester) erbracht worden; letzteres lagert sich unter dem Einfluß geringster Spuren von Alkalihydroxyden oder -carbonaten quantitativ in das isomere, farblose 3-Carbäthoxy-3-hydroxy-oxindol (V) um.

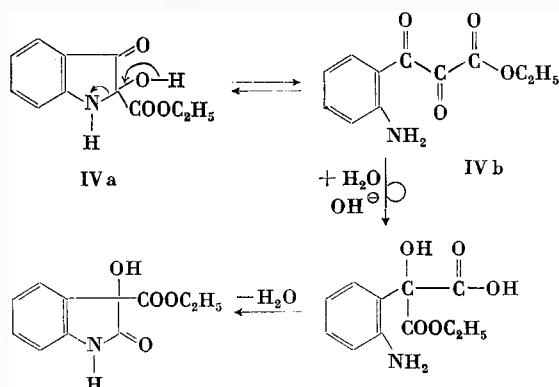
Die Identität des Umlagerungsproduktes V wurde durch eine unabhängige Synthese gesichert (3):



Später stellten KALB und BAYER⁵ fest, daß auch das orangerote 2-Phenyl-3 H-indolon (VII) durch Alkali-einwirkung rasch und quantitativ in das farblose 3-Phenyl-3-hydroxy-oxindol (IX) umgelagert wird. Als Zwischenstufe wurde von den genannten Autoren das nicht isolierte 2-Hydroxy-2-phenylindoxyl (VIII) in Betracht gezogen (4):



* Man könnte annehmen, daß der Indoxanthinsäureester (IV) unter gewissen Bedingungen im Gleichgewicht mit der offenen Form steht oder ihm gar die offene Struktur (IVb) zukommt und daß die benzilsäureartige Umlagerung an dieser offenen Form erfolgen und erst anschließend die Rezyklisierung eintreten würde:



Gegen diese Auffassung sprechen aber doch verschiedene experimentelle Tatsachen und physikalische Daten⁴.

** Eigene Messungen in Äthanol.

*** Eigene Messung in Hexan.

³ A. v. BAEYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 15 (1882) 775.

⁴ F. KARRER und E. GIOVANNINI, unveröffentlicht. Eine Arbeit über die Oxydationsprodukte 2- und 1,2-substituierter Indoxyle erscheint demnächst in den *Helvetica Chimica Acta*.

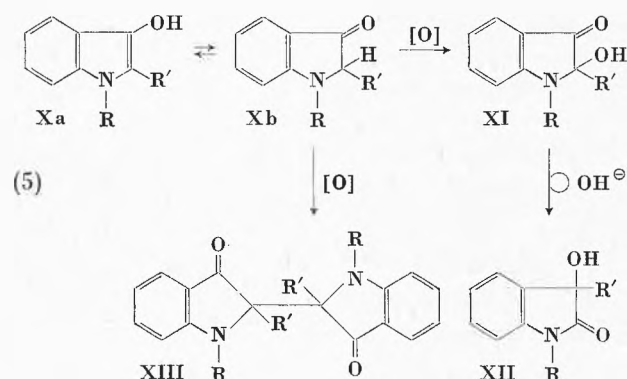
⁵ L. KALB und J. BAYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 45 (1912) 2150.

In eigenen Versuchen⁴ haben wir durch vorsichtige Oxydation von 2-substituierten und 1,2-disubstituierten Indoxyle (X) – wobei meistens auch indigoide 2,2'-Diindoxyle der Formel XIII entstehen – die Existenz der 2-Hydroxy-indoxyle XI nachgewiesen und deren Instabilität* festgestellt. Durch Spuren von Alkali lagern sie sich äußerst rasch in 3-Hydroxy-oxindole (XII) um (5).

3-Hydroxy-oxindol (XVII) entsteht unter gewissen Bedingungen bei der interessanten, alkalikatalysierten Umlagerung von Chinisatin (XIV).

Im Anschluß an die Umlagerung des Indoxanthinsäureesters (IV) schien es KALB und BAYER¹ von Interesse, zu untersuchen, ob auch ein in offener Kette vorliegendes Diketocarbonsäure-Derivat eine Benzilsäure-

Umlagerung erleide. So wurde die von BAEYER und HOMOLKA⁶ aus Chinisatin (XIV) unter Wasseranlagerung erhaltene Chinisatinsäure (XV, β -[*o*-Aminophenyl]- α,β -diketopropionsäure) gewählt. Sie sollte durch Alkali



R = H, CH₃, CHO, COCH₃

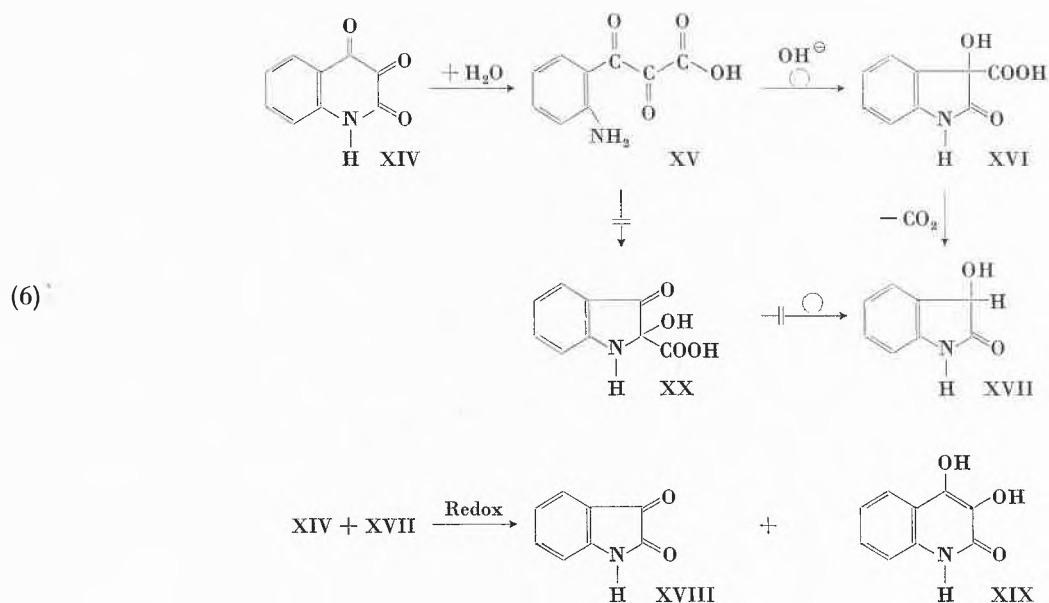
R' = CH₃, *n*-C₃H₇, COOR, C₆H₅

* Nur Verbindungen vom Typ XI mit R = COR sind gegen Alkali-Einwirkung bedeutend widerstandsfähiger.

⁶ A. v. BAEYER und B. HOMOLKA, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 16 (1883) 2216, 17 (1884) 985.

in 3-Carboxy-3-hydroxy-oxindol (XVI) überführbar sein.

Nach der Einwirkung von Natronlauge isolierten die genannten Autoren 3-Hydroxy-oxindol (XVII), Isatin (XVIII) und 3,4-Dihydroxy-carbostyryl (XIX) (6):

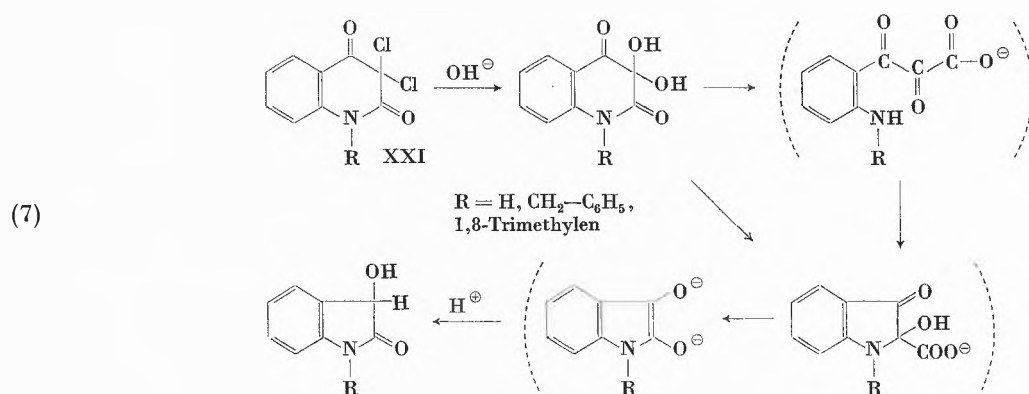


Auf Grund ihrer Untersuchungen glaubten KALB und BAYER annehmen zu dürfen, daß 3-Hydroxy-oxindol (XVII) nicht durch Decarboxylierung von Indoxanthinsäure (XX), sondern durch Decarboxylierung von XVI – deren Entstehung über die Chinisatinsäure (XV) erklärlich ist – gebildet wird.

Vor einiger Zeit untersuchten ZIEGLER, KAPPE und SALVADOR⁷ die Hydrolyseprodukte verschiedener 3,3-

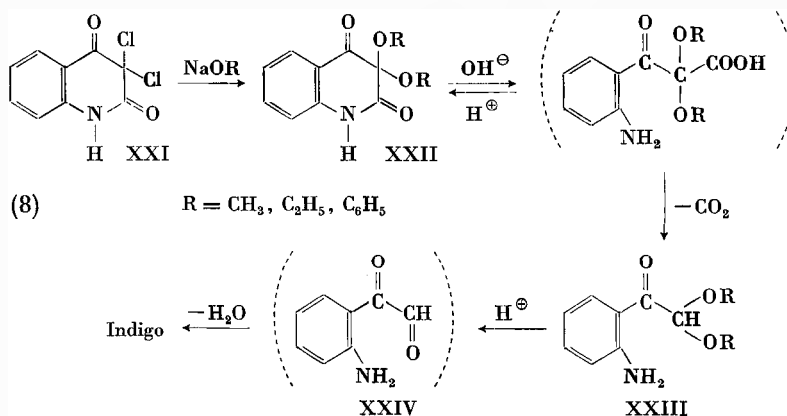
Dichlor-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-Derivate (XXI), wobei sie bei Alkaliüberschuß wiederum 3-Hydroxyoxindole als Reaktionsprodukte isolierten, deren Bildung sie durch folgenden Mechanismus erklärten (7).

Im Gegensatz dazu führt die alkalische Hydrolyse von Chinisatin-Ketalen (XXII) nach ZIEGLER und KAPPE⁸ vorerst zur Ringöffnung und Decarboxylierung und durch die anschließende schwach saure Hydrolyse spontan zur quantitativen Bildung von Indigo. Das intermediär entstehende *o*-Aminophenylglyoxal (XXIV) konnte nicht isoliert werden (8).

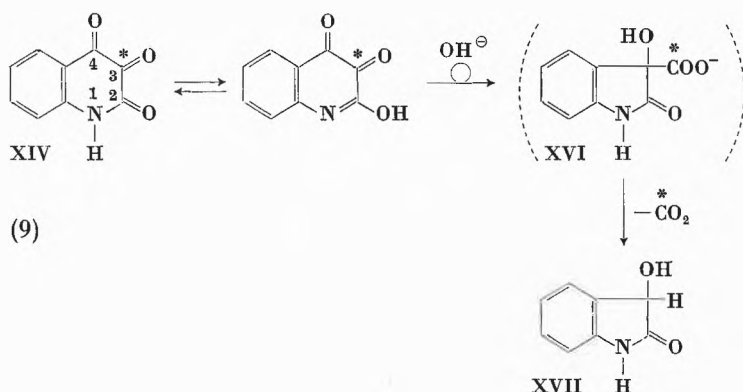


⁷ E. ZIEGLER, T. KAPPE und R. SALVADOR, *Mh. Chem.* 94 (1963) 453; E. ZIEGLER und T. KAPPE, *ibid.* 94 (1963) 698, 736.

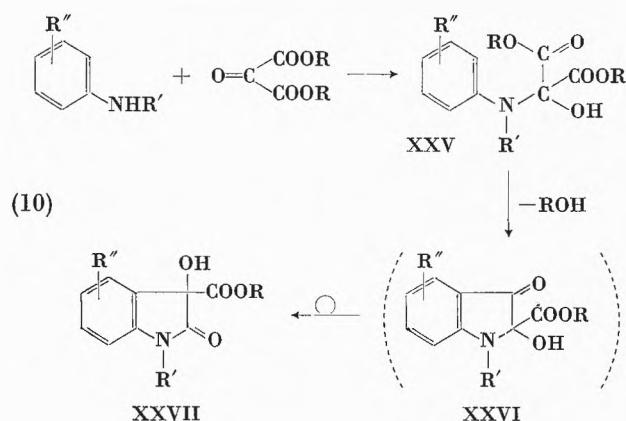
⁸ E. ZIEGLER und T. KAPPE, *Mh. Chem.* 96 (1965) 889. E. ZIEGLER und T. KAPPE, *Angew. Chem.* 76 (1964) 921.



Bemerkenswert ist, daß diese Indigobildung hier erwiesenermaßen über die ringoffenen Formen XXIII und XXIV verläuft. Kürzlich konnten jedoch DAHN und DONZEL⁹ mit Hilfe von markiertem Chinisatin-[3-¹⁴C] eindeutig beweisen, daß dessen Umlagerung auf eine benzilsäureartige Verschiebung des Carbonamid-C-Atoms zum C-4 zurückzuführen ist. Alle andern Mechanismen zur Erklärung der Bildung des 3-Hydroxy-oxindols (XVII) aus Chinisatin werden dadurch ausgeschlossen (9):

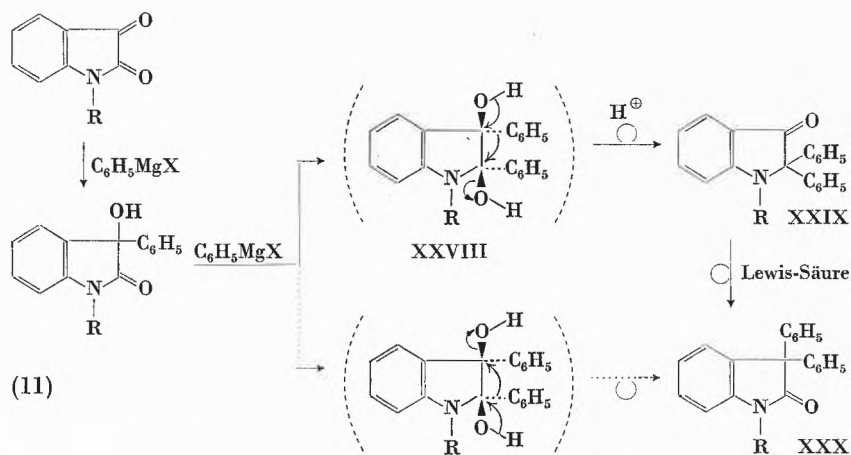


Die 3-Hydroxy-oxindol («Dioxindol»)-Synthese von MARTINET¹⁰, welche durch Kondensation von Mesoxalsäureestern mit primären oder sekundären aromatischen Aminen in Eisessig direkt zu 3-Carboäthoxy-3-hydroxy-oxindolen (XXVII) führt, muß ebenfalls eine 1,2-Umlagerung einschließen. In einigen Versuchen⁴ stellten wir fest, daß die primären Additionsverbindungen, die Anilintartronsäureester-Derivate (XXV) unter den Bedingungen der Martinet-Synthese leicht in XXVII übergehen (10):



1.2. 3,3-disubstituierte Oxindole

N-Alkyl- (oder N-Aryl-) 2,3-dihydroxy-2,3-diaryl-indoline (XXVIII), welche intermediär bei Umsetzungen N-substituierter Isatin-Derivate mit mindestens 2 Mol Grignard-Reagenz gebildet werden, aber nicht isolierbar sind, lagern sich durch Säuren¹¹, nach einer fragwürdigen älteren Angabe¹² auch durch überschüssiges Arylmagnesiumhalogenid, sofort in 2,2-disubstituierte Indoxyle (XXIX) um (11):



⁹ A. DONZEL, Diss. Universität Lausanne 1965; Privatmitteilung von Herrn Professor H. DAHN, Lausanne.

¹⁰ J. MARTINET, *Ann. Chim.* [9] 11 (1919) 15. J. MARTINET und F. VACHER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 31 (1922) 435.

¹¹ F. J. MYERS und H. G. LINDWALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 2153.

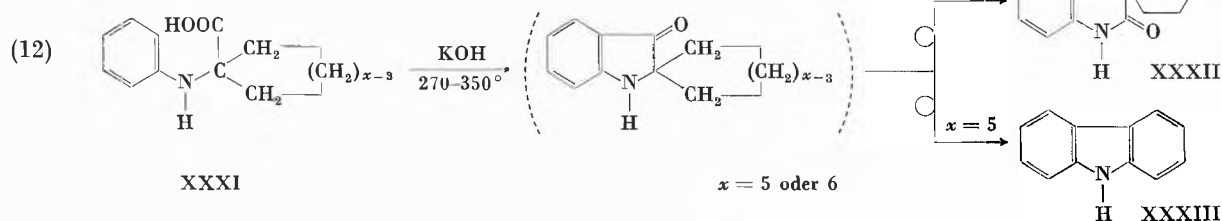
¹² M. KOHN und A. OSTERSETZER, *Mh. Chem.* 32 (1913) 793.

WITKOP und EK¹³ zeigten später, daß 1-Methyl-2,2-diphenyl-indoxyl (XXIX, R = CH₃) durch starke Lewis-Säuren wie C₆H₅MgX oder BF₃ in Äther rasch und mit sehr guter Ausbeute in 1-Methyl-3,3-diphenyloxindol (XXX) umgelagert wird.

Mit Hilfe der gleichen Reagenzien oder durch Natriumisoamylat wird auch das am Stickstoff nicht substituierte 2,2-Dibenzyl-indoxyl umgelagert. Für diese Reaktionen nehmen WITKOP und EK eine zweifache Wagner-Meerwein-Umlagerung an, die von ihnen sehr ausführlich formuliert wurde (siehe Lit.¹³).

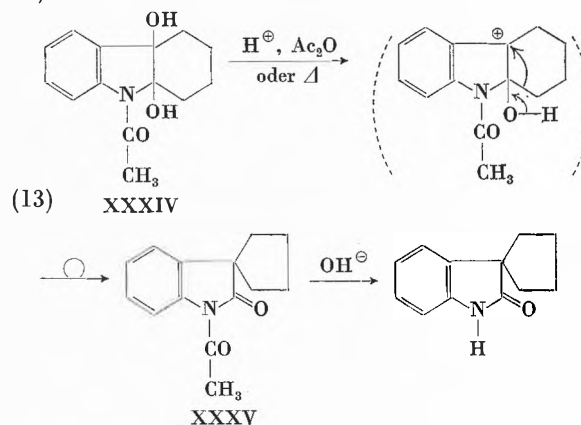
Dieselbe Umlagerung von ähnlichen Ausgangsprodukten ist auch von SAREL und KLUG¹⁴ (XXIX, R = CH₂-C₆H₅) sowie von SHEEMAN und FRANKENFELD¹⁵ (XXIX, R = H) beschrieben worden.

Eine ähnliche Umlagerung ist ebenfalls bei der Alkalischemelze von *spiro*-Phenylglycin-Derivaten (XXXI) beobachtet worden. Abhängig von der Anzahl Ringglieder in XXXI bildet sich das Oxindol-Derivat XXXII oder aber an Stelle des *spiro*-[Cyclopentan-1,2'-indoxyls] das thermisch stabilere Carbazol (XXXIII)^{16, 13} (12):



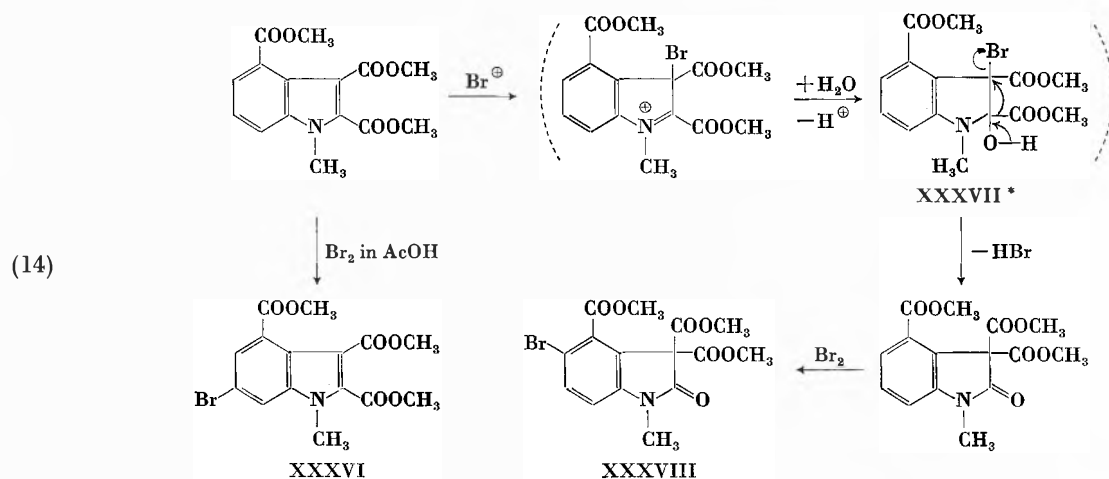
Ebenso läßt sich nach WITKOP¹⁷ 9-Acetyl-10,11-dihydroxyhexahydrocarbazol (XXXIV) mit Hilfe saurer Katalysatoren im Zuge einer Pinakolin-Umlagerung in

das *spiro*-[Cyclopentan-1,3'-oxindol] (XXXV) überführen (wobei die N-Acylgruppe nicht eliminiert wird, 13):



ACHESON *et al.*^{18, 19}, die bei der Bromierung von 1-Methyl-2,3,4-tricarboxymethoxy-indol in Eisessig ausschließlich das 6-Brom-Derivat (XXXVI) erhielten, stellten bei derselben Bromierung in Gegenwart von Wasser fest,

daß in diesem Falle das konstitutionell gesicherte 5-Brom-oxindol-Derivat XXXVIII gebildet wird. Die Reaktion wird von ACHESON wie folgt formuliert (14):



¹³ B. WITKOP und A. EK, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5664.

¹⁴ S. SAREL und J. R. KLUG, *Israel J. Chem.* 2 (1964) 143.

¹⁵ J. C. S. SHEEMAN und J. W. FRANKENFELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4792.

¹⁶ N. V. SIDGWICK und S. G. P. PLANT, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 209.

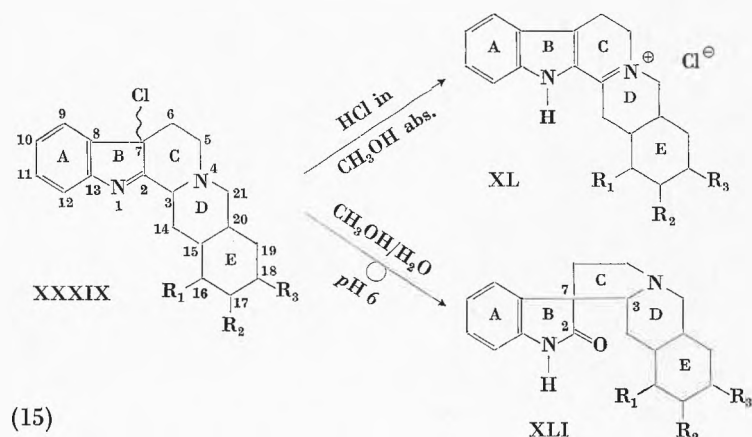
¹⁷ B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 614.

* Konfiguration in XXXVII* unbestimmt.

¹⁸ R. M. ACHESON und R. W. SNAITH, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 344.

¹⁹ R. M. ACHESON, R. W. SNAITH und J. M. VERNON, *J. Chem. Soc.* 1964, 3229.

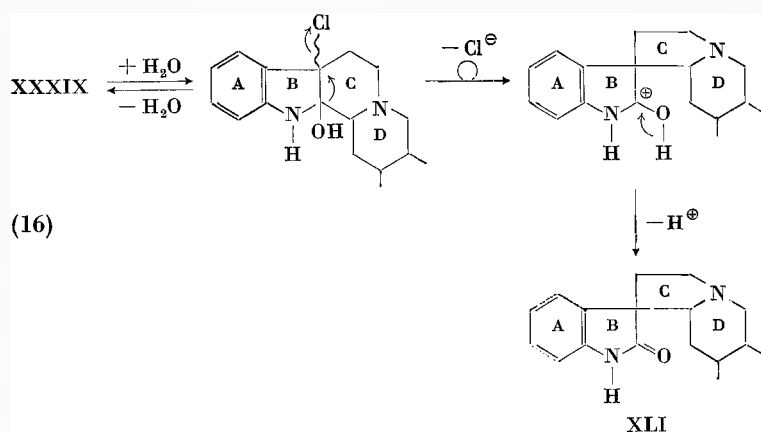
Ein ähnlicher Mechanismus muß auch der Umlagerung von 7-Chlor-Derivaten (XXXIX) einiger Alkaloide des Yohimbin-Typs zugrunde liegen^{22, 21}. ZINNES und SHAVEL²¹ isolierten z.B. Reaktionsprodukte der allgemeinen Formeln XL und XLI (15):



(Die Produkte vom Typ XLI stellen Epimere-Paare in bezug auf C₃ und/oder C₇ dar.)

Es wurden zwei mögliche Umlagerungsmechanismen, die zu XLI führen können, diskutiert, jedoch ohne eine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen zu treffen.

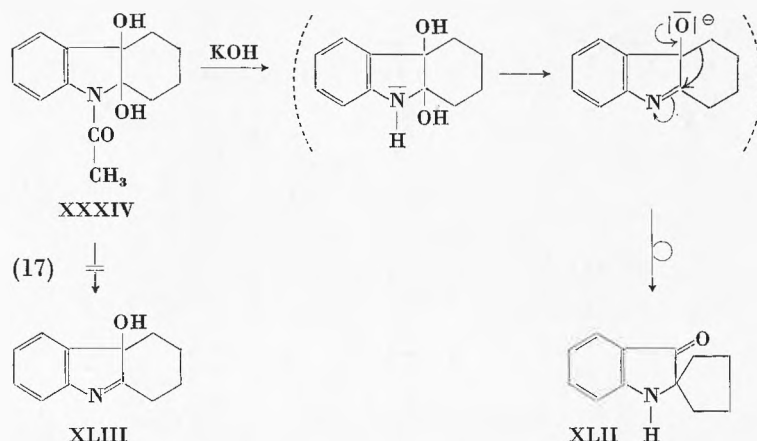
Der eine – nach uns wahrscheinlichere – Mechanismus steht mit demjenigen von ACHESON *et al.*¹⁹ vorgeschlagenen in Einklang (16):



2. 2,2-Disubstituierte Indoxyl-Derivate als Umlagerungsprodukte

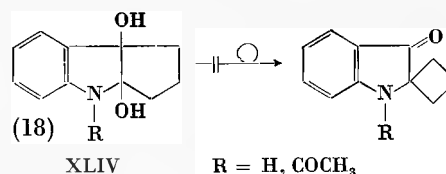
Unter den Ausgangsprodukten, die ausschließlich durch Einwirkung von Alkali oder (allgemeiner) Lewis-Basen und unter Austritt von Wasser in 2,2-disubstituierte Indoxyle umgelagert werden, nehmen die N-acylierten 2,3-disubstituierten 2,3-Dihydroxy-indolin-Derivate eine wichtige Stelle ein.

So bewies WITKOP¹⁷, daß aus XXXIV durch alkoholisches Alkali in über 90 prozentiger Ausbeute das prächtig blau fluoreszierende *spiro*-[Cyclopentan-1,2'-indoxyl] (XLII) – und nicht, wie PERKIN und PLANT²² angenommen hatten, 11-Hydroxy-tetrahydro-carbazolenin (XLIII) – gebildet wird (17):



Ob das untersuchte XXXIV *cis*- oder *trans*-Konfiguration besitzt, wird in diesem Falle nicht angegeben.

9,10-Dihydroxy-tetrahydropentindol-Derivate (XLIV) lassen sich verständlicherweise mit Alkali nicht umlagern (18):



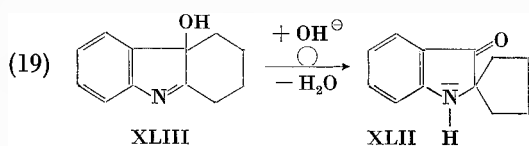
An dieser Stelle sei nochmals an die säurekatalysierte Umlagerung der N-alkylierten 2,3-Dihydroxy-2,3-diarylindoline (XXVIII) (S. 520) erinnert.

²⁰ N. FINCH und W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1318, 3871.

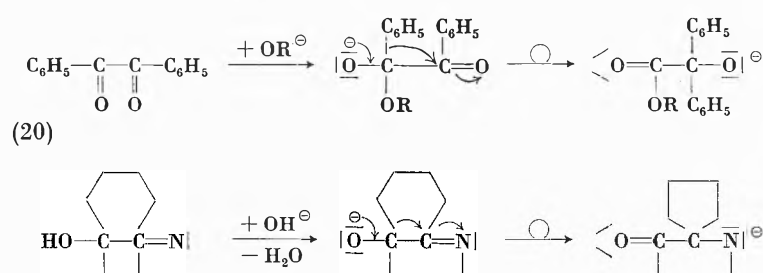
²¹ H. ZINNES und J. SHAVAL, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1765.

²² W. H. PERKIN und S. G. P. PLANT, *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 676.

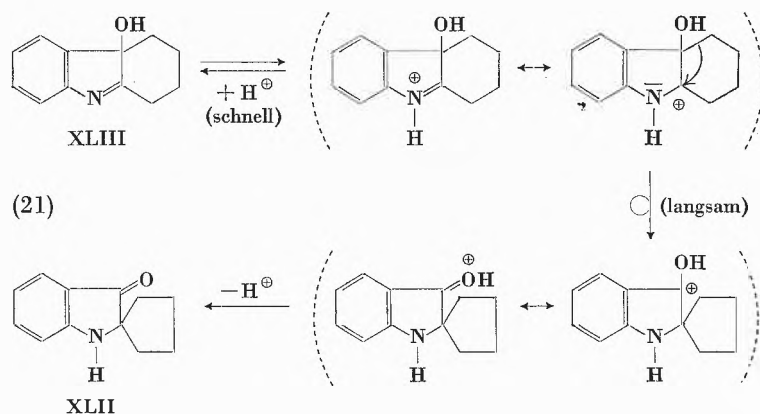
Wie XXXIV wandelt sich auch XLIII unter Alkali-Einwirkung in XLII um. XLIII kann daher als Zwischenprodukt der vorstehend (17) formulierten Umlagerung betrachtet werden²³ (19):



WITKOP und PATRICK²³ stellen diese Umlagerung der Benzilsäure-Umlagerung an die Seite. Dabei soll dem entstehenden Resonanzsystem $O=C-C=C-NH-$ (XLII), das von ihnen als konjugiertes, vinyloges Lactam aufgefaßt wird, die stabilisierende Wirkung auf das Umlagerungsprodukt zukommen (20):

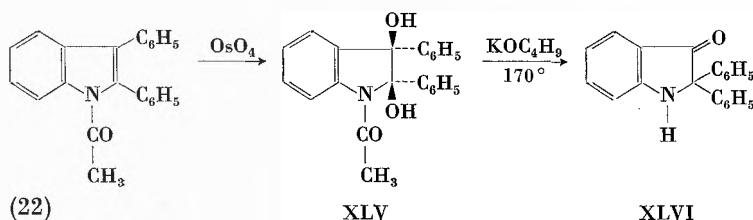


Bemerkenswert ist, daß 11-Hydroxy-tetrahydrocarbazolenin (XLIII), sowohl durch Säuren als auch thermisch, eine Umlagerung zu XLII erfährt; der H^+ -katalysierte Mechanismus wird von den Autoren folgendermaßen gedeutet (21):

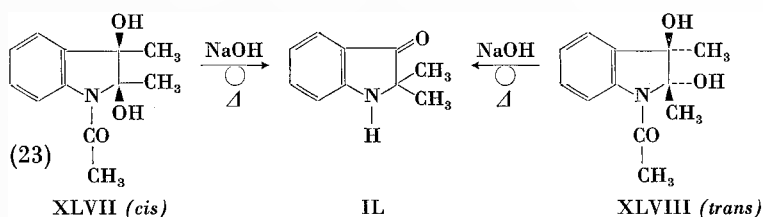


Die angeführten Mechanismen (20 und 21) sind durch kinetische Messungen gestützt²³.

Auf gleiche Weise wie bei (17) lagerten SAREL und KLUG¹⁴ *cis*-1-Acetyl-2,3-dihydroxy-2,3-diphenylindolin (XLV) mit Kalium-tert.-butylat bei 170° in XLVI um (22):



In letzter Zeit haben sich auch TAYLOR *et al.*^{24, 25} mit der Hydrolyse solcher acylierter *cis*- und *trans*-2,3-Dihydroxy-indoline eingehend befaßt, wobei sie feststellten, daß die beiden Isomeren auffallenderweise unter Umständen ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Ihre Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen (23, 24):

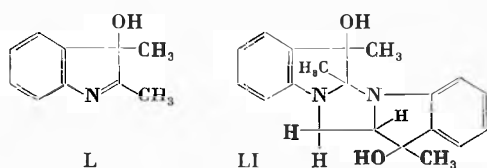


²³ B. WITKOP und J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2188.

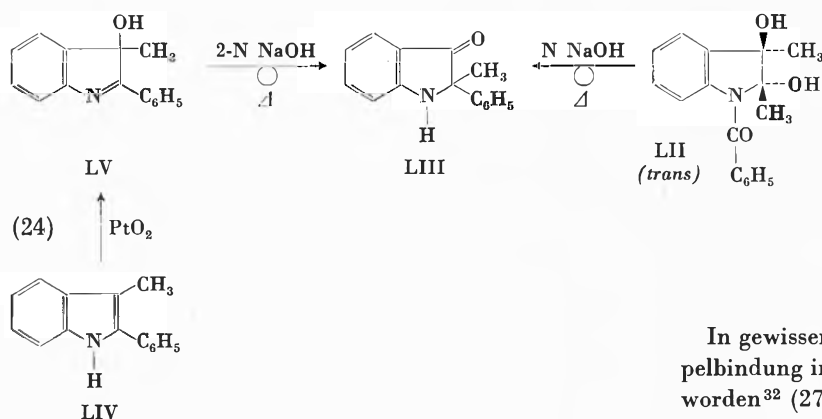
²⁴ C. M. ATKINSON, J. W. KERSHAW und A. TAYLOR, *J. Chem. Soc.* 1962, 4426.

²⁵ J. W. KERSHAW und A. TAYLOR, *J. Chem. Soc.* 1964, 4320.

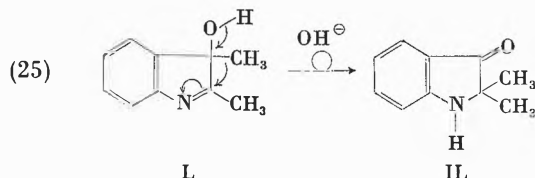
Bei der alkalischen Umlagerung von XLVIII (*trans*) wurden neben IL noch die interessanten Nebenprodukte L und LI isoliert; die Bildung von LI läßt sich durch Dimerisation von L erklären.



Eine völlig neuartige Umlagerung ist von denselben Autoren²⁵ am *trans*-1-Benzoyl-2,3-dihydroxy-2,3-dimethylindolin (LII) beobachtet worden: eigenartigerweise wandert der Arylrest der Acylgruppe in die Stellung 2 des Umlagerungsproduktes LIII, während die ursprünglich in Stellung 3 vorhandene Alkylgruppe eliminiert wird. Die Struktur des Umlagerungsproduktes ist u.a. durch seine Bildung aus LIV über LV gesichert (24):



Mögliche Reaktionsmechanismen zu (24) wurden keine diskutiert²⁵. Die Umlagerung von L zu IL ist schon ein Jahrzehnt vor TAYLORS²⁵ Untersuchungen von ROBERTSON *et al.*²⁶ festgestellt worden (25):



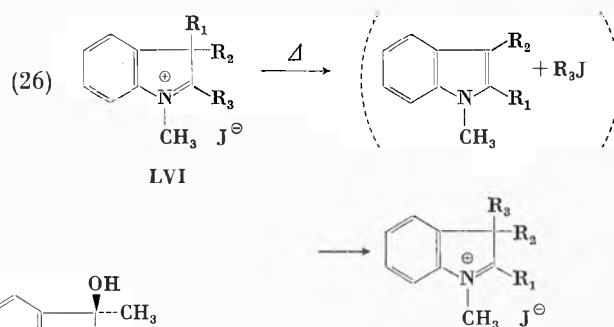
Merkwürdigerweise behaupten sowohl ROBERTSON *et al.*²⁶ wie WITKOP²⁷, daß das ähnlich gebaute LV durch Alkali nicht umgelagert wird, was nun durch die Arbeiten von TAYLOR²⁵ (24) widerlegt worden ist.

²⁶ R. J. S. BEER, T. DONAVANIK und A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* 1954, 4139.

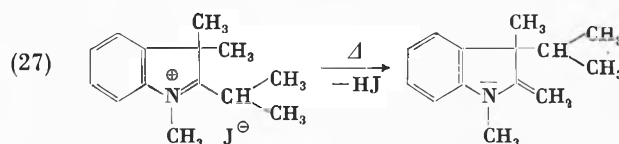
²⁷ B. WITKOP und J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3855. B. WITKOP, J. B. PATRICK und H. M. KISSMAN, *Chem. Ber.* 85 (1952) 949.

3. Indole und Indolenine als Umlagerungsprodukte *

Eine bekannte, auch zu präparativen Zwecken angewandte diesbezügliche Reaktion ist die Plancher-Umlagerung²⁸⁻³¹. Sie vollzieht sich unter Alkyl- oder Arylwanderung von Stellung 2 $\rightleftharpoons$ 3 beim Erhitzen quaternärer Indoleniniumsalze (LVI) über den Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt; dabei spielt sowohl die thermodynamische Stabilität des Umlagerungsproduktes als auch die Wanderungstendenz der Substituenten eine gewisse Rolle (26):



In gewissen Fällen ist eine Wanderung der C=N-Doppelbindung in die Seitenkette der 2-Stellung beobachtet worden³² (27):



Eine weitere Plancher-artige oder zweifache Wagner-Meerwein-Umlagerung (Pinakolin-Umlagerung) ist wiederum von WITKOP und PATRICK³³ an *spiro*-[Cyclopentan-1,2'-indoxyl] (XLII) mit Lewis-Säuren durchgeführt worden (28):

* Umlagerungen, die im Verlaufe der Fischerschen Indolsynthese erfolgen, sollen hier nicht berücksichtigt werden.

²⁸ G. PLANCHER und A. BONAVIA, *Gazz. Chim. Ital.* 32 (1902) 414.

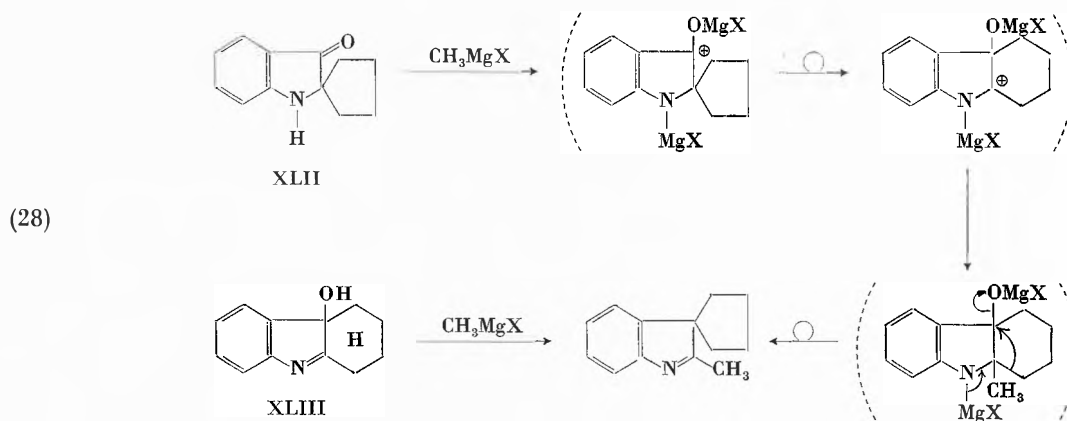
²⁹ H. S. BOYD-BARRET, *J. Chem. Soc.* 1932, 321.

³⁰ R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 3, S. 102, Übersicht mit zahlreichen Literaturstellen, erschienen bei John Wiley & Sons, Inc., New York 1952.

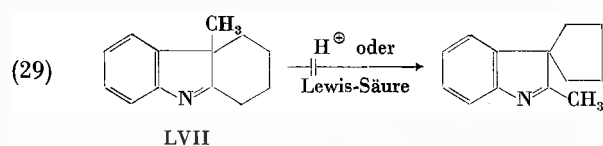
³¹ G. PLANCHER, *Atti Accad. Lincei* [5] 9 (1900) i 115, [5] 11 (1902) ii 182.

³² G. CIAMICIAN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 37 (1904) 4230.

³³ B. WITKOP und J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1558, 1561.



Zu demselben Produkt lagert sich auch XLIII, ebenfalls im Verlaufe einer Grignard-Reaktion, um (28). Dagegen ließ sich 11-Methyl-tetrahydrocarbazolenin (LVII) nicht umlagern³³ (29):

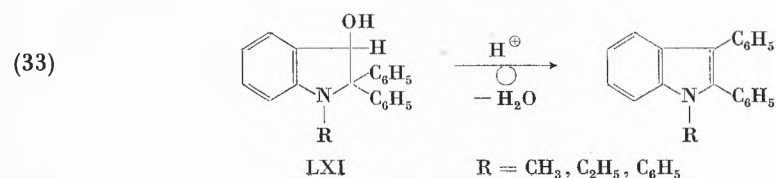
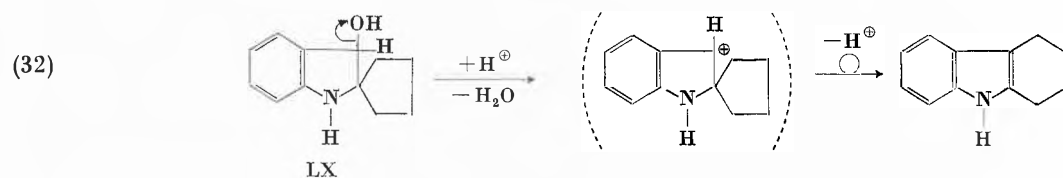
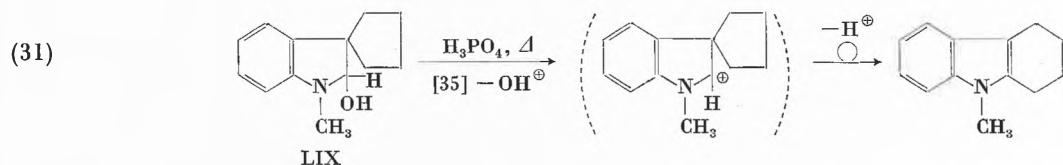
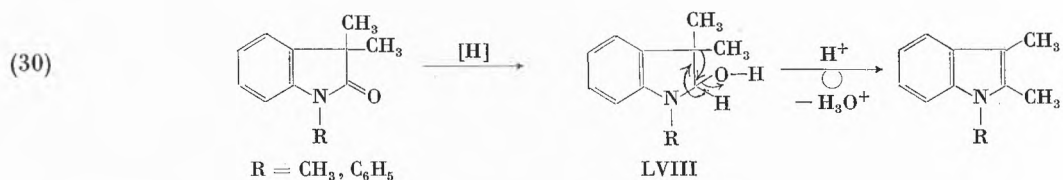


Zahlreich sind die Umlagerungen an Hydroxy-indolin-Derivaten, die unter säurekatalysierter Eliminierung

von Wasser (Retropinakolin-Umlagerung) in Indole übergehen.

Während in 2-Stellung unsubstituierte Indoleniniumsalze wenig beständig sind und leicht verharzen, lassen sich ihre Pseudobasen (LVIII und LIX) isolieren; durch Einwirkung von Säuren werden sie in 2,3-disubstituierte Indole umgelagert^{34, 35} (30 und 31).

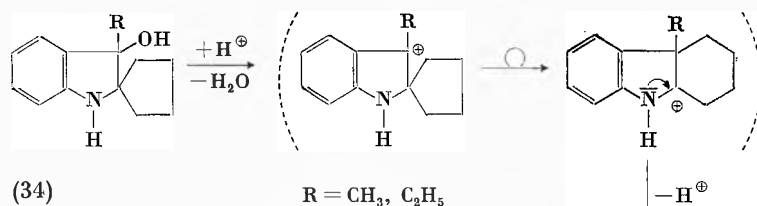
Die durch Reduktion 2,2-substituierter Indoxyle mit komplexen Hydriden zugänglichen 3-Hydroxy-indolin-Derivate (LX und LXI) lagern sich unter Austritt von Wasser ebenfalls in Indol-Derivate um^{13, 16} (32, 33), was wir auf den beträchtlichen Gewinn an Resonanzenergie zurückführen.



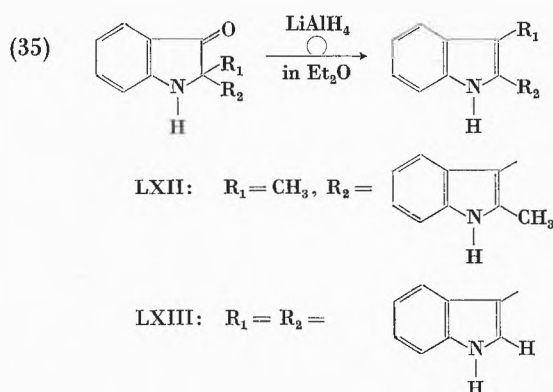
³⁴ L. KNORR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 36 (1903) 1272. G. CIAMICIAN und A. PUCCININI, *ibid.* 29 (1896) 2467.

³⁵ B. WITKOP und J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2572.

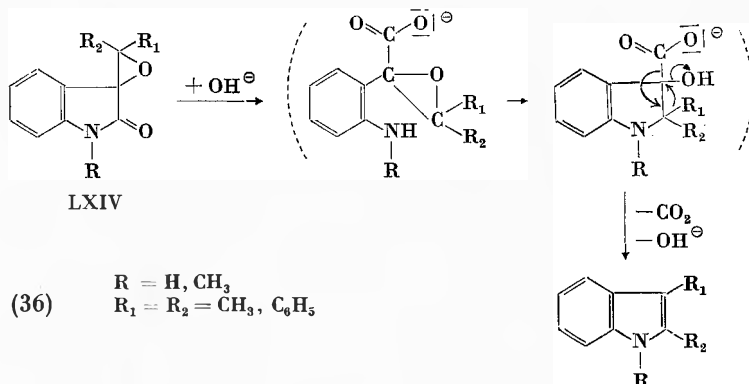
3-substituierte 3-Hydroxy-indoline gehen dagegen in Indolenin-Derivate über³³ (34):



Eine schon im Verlauf der Reduktion mit LiAlH_4 unter dem Einfluß des intermediär vorhandenen und als Lewis-Säure wirkenden AlH_3 erfolgende Retropinakolin-Umlagerung ist an 2-[Indolyl-3']-indoxyl-Derivaten³⁶ (LXII und LXIII) beobachtet worden (35):



Zum Schluß sei noch die von ANTHONY³⁷ untersuchte, unter Alkali-Einwirkung verlaufende Umlagerung von 3,α-Epoxy-oxindolen (LXIV) in 2,3-disubstituierte Indole angeführt, für welche folgender Mechanismus vorgeschlagen wurde (36):

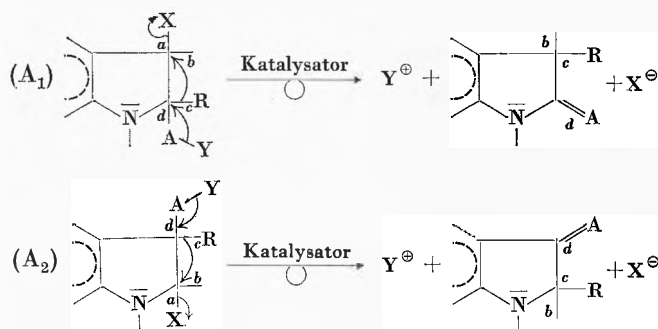


Da nur Verbindungen vom Typ LXIV mit $R_1 = R_2$ untersucht wurden, läßt sich nicht feststellen, welcher Substituent in diesem Falle die größere Wanderungstendenz besitzt.

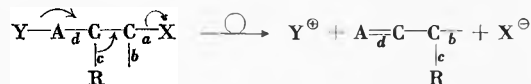
Die Betrachtung der Gesamtheit der in den Abschnitten 1 bis 3 aufgeführten Reaktionen veranlaßt uns, diese noch nach einem allgemeineren Gesichtspunkt zu klassifizieren. Es lassen sich zwei, rein formale Typen von Umlagerungsmechanismen aufzeigen, welche die gemeinsamen Wesenszüge aller besprochenen Umlagerungsreaktionen einschließen, mit Ausnahme der Plancher-Umlagerung, die nach einem besonderen Mechanismus verläuft. Beide Mechanismen schließen formal die Verlagerung von drei ursprünglich bindenden Elektronenpaaren der Substituenten des 5-Ringes an C_2 und C_3 ein; die ursprünglichen Bindungen an C_2 und C_3 sollen *a*, *b*, *c* und *d* genannt werden.

Mechanismus A

Typ der Pinakolin-, Wagner-Meerwein-, Acyloin-, α-Ketol- oder Benzilsäure-Umlagerung



oder allgemeiner formuliert:



Sehr wahrscheinlich stellt die heterolytische Spaltung der Bindung *a* – unter der Wirkung des Katalysators – den die Umlagerung einleitenden Schritt dar.

Nach diesem Mechanismus können die Reaktionen (2), (3), (4), (5), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (16), (28), (34), nach (A₁) und (11), (17), (19), (21), (22), (23), (24), (25) nach (A₂) ihre formale Erklärung finden; (11), (12) und (28) unterliegen einem zweifachen Mechanismus A.

Führen die Bindungen *a* und *b* im Ausgangsprodukt zu einem und demselben Heteroatom ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$), so erfolgt beim Aufrichten dieser π -Bindungen verständlicherweise kein Austritt von X



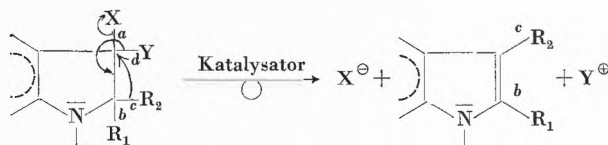
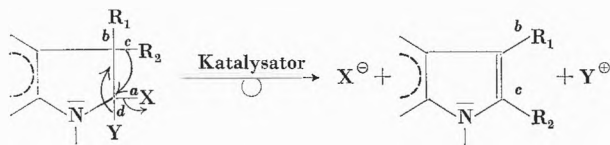
³⁶ B. WITKOP und J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 713.

³⁷ W. C. ANTHONY, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 77.

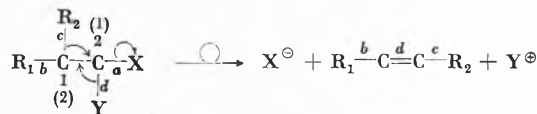
Mechanismus B

Typ der Retropinakolin-Umlagerung

Das Atom A fehlt hier; greift der Katalysator wiederum an X an, so wandert R₂ anionotrop, und der Austritt von Y[⊖] unter Ausbildung einer π-Bindung zwischen C₂ und C₃ stabilisiert das Umlagerungsprodukt:



oder allgemeiner formuliert:



Durch diesen Mechanismus finden die Umlagerungen (30), (31), (32), (33), (35), (36) ihre Erklärung.

Fermentchemische Charakterisierung von Carbonat-Hydrolasen (Carboanhydrasen) aus menschlichen Erythrocyten*

Von EGON E. RICKLI

Theodor-Kocher-Institut und Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Summary

Carbonic anhydrase, a Zn-containing enzyme, catalyzes the hydration of CO₂ and the dehydration of H₂CO₃. These properties make it the powerful promotor of the CO₂ uptake in the tissue and the discharge in the lungs. Besides this function, carbonic anhydrase is also of importance in other biological processes. The enzyme is widely distributed in the animal kingdom, in plants, and it has also been found in certain bacteria.

The most abundant source of human carbonic anhydrase is the red cell. The enzyme is isolated and purified by chromatography of erythrocyte hemolyzate on DEAE-Sephadex columns. Other methods employ zone electrophoresis or column chromatography on Amberlite IRC-50 of chloroform-ethanol treated hemolyzate. By these methods, the enzyme is obtained in three different, distinct, active fractions, designated A, B and C. The most plentiful component is enzyme B, whereas the A- and C-forms are present only in low concentrations. The three components differ considerably in some of their properties. Physico-chemical parameters are compiled in Table 1 in the text. The carbonic anhydrase molecule has a highly compact structure and the molecular shape is close to spherical.

The Zn atom can be dissociated reversibly by dialysis against *o*-phenanthroline. The dissociation rate at pH 5.0 in the presence of the chelating agent is twice as fast as at pH 7.0. The metal-free apoenzyme is enzymatically inactive; activity is restored by adding Zn ions. Enzymatic activity is directly proportional to the amount of protein-bound Zn.

The Zn atom can be replaced by other bivalent heavy-metal ions, such as Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺ and Hg⁺⁺. The Co derivative is about half as active as compared to the native Zn enzyme. The other metalloproteins possess but a low degree of residual activity or are entirely inactive, as for the Cu and Hg derivatives. The Co enzyme shows four absorption maxima between 510 and 650 mμ. Spectral shifts of these maxima induced by various carbonic anhydrase inhibitors, and the direct

relation between enzyme activity and Zn content have led to the conclusion that the Zn atom is the essential constituent of the active center.

The sulfhydryl group of the sole cysteine residue in carbonic anhydrase is not free to titrate in the native enzyme. It is accessible only in the apoenzyme or after the Zn has been split off by denaturation, either by acid or urea treatment. Yet, the SH group apparently does not serve as a ligand group of the Zn atom, since crystallographic studies showed that the distance between the Zn and S atom is close to 15 Å.

Carbonic anhydrase shows catalytic versatility: it also catalyzes the reversible hydration of aldehydes (acetaldehyde) and accelerates the cleavage of esters (*p*-nitrophenyl acetate). These processes proceed at a considerably slower rate as compared to the reactions with CO₂ and H₂CO₃ substrates. The active center appears to be identical for all these reactions. Acetazolamide, a recognized sulfonamide inhibitor of carbonic anhydrase, efficiently inhibits aldehyde and esterase activities as well. However, esterase activity is not affected by diisopropylfluorophosphate.

Carbonic anhydrase is an inherent constituent of the red cell. So far, only two cases are known with a markedly reduced level of this enzyme; complete absence of erythrocyte carbonic anhydrase in man has not been observed. The enzyme forms —above all enzyme B—show considerable genetic variability. Of the human B form, four different variants were found, differing in electrophoretic mobility and esterase activity. Enzyme C seems to be evolutionally older than enzyme B; the latter may have evolved by duplication and further changes of the carbonic anhydrase C locus.

Vorkommen

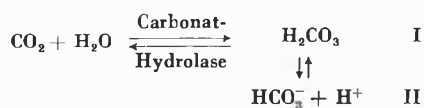
Die Carbonat-Hydrolase (E.C. 4.2.1.1) kommt vorwiegend in Erythrocyten vor. Daneben findet man sie, allerdings in kleineren Mengen, ebenfalls in verschiedenen Organen und Sekretionsflüssigkeiten, z. B. im Pankreas, in Niere, Leber und Darmschleimhaut, dann

* Vortrag, gehalten am 24. Februar 1967 vor der Berner Chemischen Gesellschaft.

auch in der Augenlinse, im Speichel usw. In menschlichen Thrombocyten hat man Carbonat-Hydrolase nur in geringen Mengen festgestellt¹; in Leukocyten und Lymphocyten dagegen fehlt sie vollständig. Im Tierreich ist das Enzym weit verbreitet. Es wurde nicht nur bei den höheren Gattungen gefunden, sondern z.B. auch bei den Wirbellosen, in Insekten, Mollusken und andern mehr², dort aber weniger in der Blutflüssigkeit, sondern angereichert in gewissen Organen, wie beispielsweise in den Kiemen der Crustaceen. Sogar in gewissen Bakterien konnte Carbonat-Hydrolase-Aktivität nachgewiesen werden, wie am Beispiel von *Neisseria sicca*³ gezeigt wurde, wo es einen Stamm gibt, der sich durch eine hohe spezifische Aktivität auszeichnet, die derjenigen in Pferdeerythrocyten kaum nachsteht. Schließlich sei noch erwähnt, daß ebenfalls Pflanzen Carbonat-Hydrolase enthalten, und zwar im Cytoplasma von Blattgewebe, nicht aber von Wurzelgewebe. Spinat weist einen recht hohen Carbonat-Hydrolase-Gehalt auf^{4,5} und wird deshalb häufig als Ausgangsmaterial zur Isolierung des pflanzlichen Enzyms verwendet. Man darf annehmen, daß es, mit Ausnahme von einigen niederen Lebensformen, kaum einen Organismus gibt, der nicht Carbonat-Hydrolase enthält.

Funktion und geschichtlicher Hintergrund

Die Carbonat-Hydrolase katalysiert die Hydratation von CO_2 bzw. die Dehydratation von H_2CO_3 .



Es ist somit die Katalyse einer Reaktion, die an sich auch ohne das Mittun eines Enzyms abläuft, bloß eben wesentlich langsamer. Mit einer Halbwertszeit von einigen wenigen Sekunden wäre sie den physiologischen Anforderungen nicht gewachsen und muß deshalb enzymkatalytisch beschleunigt werden. Mit dem Eingreifen des Enzyms wird der geschwindigkeitsbeschränkende Schritt eliminiert; damit ist die Pflicht der Carbonat-Hydrolase getan, da ja die Reaktion II bekanntlich ein sehr rasch ablaufender Vorgang ist.

In den Jahren 1917–1921 beschäftigten sich hauptsächlich englische Forscher mit der Frage des Mechanismus des CO_2 -Transportes im Blut. Zwei Theorien standen sich damals gegenüber, einerseits die sogenannte Bi-

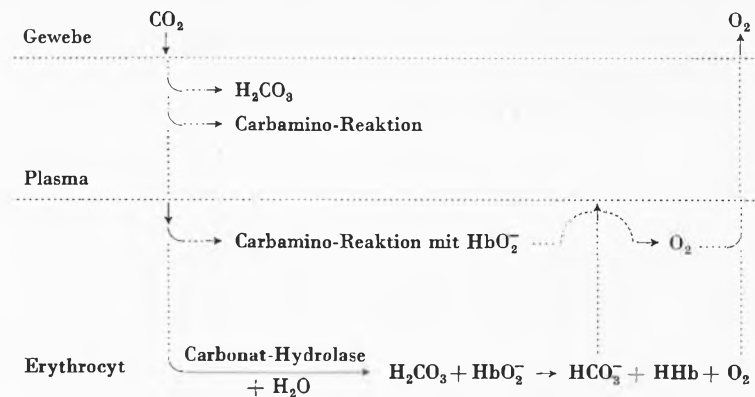


Abb. 1

carbonattheorie, verfochten u.a. durch HALDANE und HENDERSON, und andererseits die sogenannte direkte Kombinationstheorie, unterstützt durch Forscher wie BUCKMASTER und BAYLISS. 1925 schlug ROUGHTON vor, anstatt der bis anhin untersuchten Gleichgewichtszustände die Kinetik dieser Prozesse zu ermitteln, und wenig später wartete HENRIQUES⁶ mit überraschenden Resultaten auf. Man wußte bereits, daß die Dissoziation von H_2CO_3 zu Bicarbonat sehr rasch, die Hydratation von CO_2 zu H_2CO_3 dagegen langsam verläuft und geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Berechnungen von HENRIQUES ergaben, daß die Aufnahme von CO_2 in der Hydratationsreaktion unter physiologischen Bedingungen wesentlich langsamer erfolgen müßte, als dies anhand der experimentellen Werte tatsächlich der Fall war. Man schloß deshalb daraus, daß Hydratation und Dehydratation im Blut katalytisch verlaufen müssen. Die Suche nach diesem Katalysator wurde 1934 von MELDRUM und ROUGHTON⁷ mit der Isolierung der Carbonat-Hydrolase erfolgreich abgeschlossen.

Die Vorgänge, die sich bei der Aufnahme von CO_2 vom Gewebe ins Blut abspielen, sind schematisch und vereinfacht in Abb. 1 wiedergegeben.

Infolge hohen CO_2 -Partialdruckes im Gewebe diffundiert das CO_2 vom Gewebe ins Plasma. Hier spielen sich einstweilen zwei Nebenreaktionen ab, indem ein Teil des eindiffundierenden CO_2 in der langsamen, spontanen Reaktion zu H_2CO_3 hydratisiert wird und ein anderer Teil direkt mit den Aminogruppen der Plasmaproteine zu Carbaminoverbindungen reagiert. Der weitaus größere Anteil des CO_2 – mehr als zwei Drittel – diffundiert in die Erythrocyten und wird dort von der Carbonat-Hydrolase hydratisiert. Das H_2CO_3 dissoziiert zu Bicarbonat, wobei gleichzeitig das anwesende Oxyhämoglobin unter Sauerstoffabgabe reduziert wird. Das Bicarbonat diffundiert zu einem guten Teil zurück ins Plasma und der Sauerstoff via Plasma in die Zellen des

¹ F. BELLONI und R. TURPINI, *Haematologica* 42 (1957) 217.

² J. B. POLYA und A. J. WIRTZ, *Enzymologica* 29 (1965) 27.

³ F. P. VEITCH und L. C. BLANKENSHIP, *Nature* 197 (1963) 76.

⁴ R. DAY und J. FRANKLIN, *Science* 104 (1946) 363.

⁵ E. WAYGOOD und K. A. GLENDEENING, *Science* 113 (1951) 177.

⁶ O. HENRIQUES, *Biochem. Z.* 200 (1928) 1.

⁷ N. U. MELDRUM und F. J. W. ROUGHTON, *J. Physiol.* 80 (1934) 113.

Gewebes. Auch in den Erythrocyten findet in einer Nebenreaktion die Bildung von Carbinoverbindungen, vorwiegend mit den Aminogruppen des Oxyhämoglobins, statt, eine Reaktion, die ihrerseits ebenfalls Sauerstoff liefert.

Bei der Abgabe von CO_2 und Aufnahme von Sauerstoff in der Lunge laufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung. Auf weitere wichtige Funktionen der Carbonat-Hydrolase – erwähnt sei bloß die Resorption von Bicarbonat-gebundenen Kationen in der Niere – kann hier nicht eingegangen werden.

Einen Markstein in der Erforschung der Carbonat-Hydrolase stellte 1940 die Entdeckung von KEILIN und MANN⁸ dar, wonach das Enzym Zink enthält, welches für die enzymatische Aktivität eine essentielle Rolle spielt. In den folgenden Jahren beschränkten sich die Untersuchungen fast ausschließlich auf physiologische und pharmakologische Aspekte, so daß eine Aufklärung der Natur des Enzyms mit physikalisch-chemischen Parametern einstweilen ausblieb. Gegen Ende der fünfziger Jahre befaßten sich dann drei Forschungsgruppen unabhängig voneinander mit diesen Problemen. Es waren dies:

- B.G. MALMSTRÖM und Mitarbeiter (Universität Göteborg)
- Y. DERRIEN und Mitarbeiter (Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, Marseille)
- die Gruppe von J.T. EDSALL (Biological Laboratories, Harvard University, Cambridge/Mass., USA)

Isolierung und Reinigung

Neben Hämoglobin ist die Carbonat-Hydrolase im Erythrocyt mengenmäßig das am stärksten vertretene Protein, macht aber, verglichen mit Hämoglobin, bloß etwa 0,1 Gew.-% aus. Der große Hämoglobinüberschuß bereitet bei der Enzympräparation gewisse Schwierigkeiten, die sich aber mit der Methode von TSUCHIHASHI⁹ umgehen lassen. Verrührt man Erythrocytenhämolsat mit etwas Chloroform und Äthanol, so werden dabei das Hämoglobin und teilweise auch andere Erythrocytenproteine denaturiert und fallen aus, während die Carbonat-Hydrolase-Aktivität beinahe gänzlich in Lösung bleibt. Nach Ausdialysieren der organischen Lösungsmittel kann das Enzym z. B. durch Gefriertrocknung als sogenannte Rohfraktion erhalten werden, die ihrerseits das Ausgangsmaterial für weitere, meistens säulenchromatographische Reinigungsverfahren darstellt.

In der Gruppe EDSALL bediente man sich zuerst der Säulenchromatographie auf Hydroxylapatit¹⁰. Dabei überraschte die Tatsache, daß das Enzym in mehreren Komponenten auftrat. Zwei konnten säulenchromato-

graphisch voneinander getrennt werden, und die dritte wurde gelelektrophoretisch nachgewiesen. Man hat sich gefragt, ob das Auftreten mehrerer aktiver Enzymkomponenten auf eine teilweise Veränderung der Molekülform, bedingt durch die Behandlung mit organischen Lösungsmitteln, zurückzuführen sei. Bis heute wurden jedoch keinerlei Anzeichen einer nachteiligen Wirkung gefunden. Immerhin war diese Frage Grund genug, daß man nach besseren und vor allem schonenden Aufarbeitungsmethoden suchte. Hier kam die Entwicklung der Sephadex-Präparate zu Hilfe. Auf Säulen von Sephadex G-75 gelang vorerst mittels Gelfiltration eine recht gute Trennung der Carbonat-Hydrolase vom Hämoglobin¹¹.

Am saubersten läßt sich das Hämoglobin mit DEAE-Sephadex abtrennen¹². Gibt man bei pH 8,7 und kleiner Ionenstärke Erythrocytenhämolsat auf eine DEAE-Sephadexsäule, so wird das Hämoglobin adsorbiert, während sich die Carbonat-Hydrolase mit 0,1 M Tris-puffer als Rohprodukt eluieren läßt. Diese Methode hat sich gut bewährt, und heute läßt sich routinemäßig Hämolsat von 6 Litern gepackter Erythrocyten aufarbeiten.

Die Rohfraktion wird dann auf DEAE-Sephadex säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei erhält man die drei aktiven Enzymkomponenten A, B und C (siehe Abb. 2).

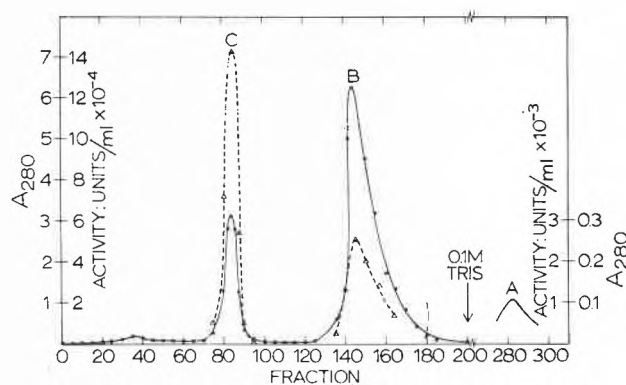


Abb. 2. Chromatographie von Carbonat-Hydrolase auf DEAE-Sephadex. Beladung der Säule mit etwa 15 g Enzym-Rohfraktion. Volumen der einzelnen Fraktionen: 20 ml. Die Enzymkomponenten C und B wurden mit 0,05 M Tris, 0,012 M HCl, pH 8,7 eluiert und die Komponente A nach Erhöhen der Pufferkonzentration auf 0,1 M Tris, pH 8,7. Die linke Ordinate gilt für die Peaks C und B, die rechte Ordinate für Peak A. Ausgezogene Linie: Absorption bei 280 mμ (A_{280}); gestrichelte Linie: Enzymaktivität, ermittelt nach der Methode von WILBUR-ANDERSON¹³. Für Peak A fallen Absorptions- und Aktivitätskurve praktisch zusammen, deshalb ist nur ein Kurvenverlauf eingezeichnet (nach J. McD. ARMSTRONG, D. V. MYERS, J. A. VERPOORTE und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 241 [1966] 5137)

¹¹ E. E. RICKLI, S. A. S. GHAZANFAR, B. H. GIBBONS und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 239 (1964) 1065.

¹² J. McD. ARMSTRONG, D. V. MYERS, J. A. VERPOORTE und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 5137*.

* Ich verdanke Professor EDSALL die Überlassung einer Kopie des Manuskriptes vor der Veröffentlichung der Arbeit.

¹³ K. M. WILBUR und N. G. ANDERSON, *J. Biol. Chem.* 176 (1948) 147.

⁸ D. KEILIN und T. MANN, *Biochem. J.* 34 (1940) 1163.

⁹ M. TSUCHIHASHI, *Biochem. Z.* 140 (1923) 63.

¹⁰ E. E. RICKLI und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) PC 258.

In MALMSTRÖMS Gruppe wurden die drei Enzymkomponenten durch Säulenelektrophorese von Chloroform-Äthanol-behandelter Rohfraktion dargestellt¹⁴. Dabei wird das Ausgangsmaterial auf eine mit inertem Trägermaterial gefüllte Säule gegeben, dann der Elektrophorese unterworfen, worauf die separierten Eiweißzonen durch Puffer aus der Säule verdrängt werden. Die einzelnen Fraktionen wurden dann noch weiter mit DEAE-Sephadex gereinigt.

DERRIEN und Mitarbeiter¹⁵ haben ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, die Rohfraktion in mehrfachen Passagen über Amberlite-CG-50-Ionenaustauscher säulenchromatographisch ebenfalls in drei Komponenten zu zerlegen.

Carbonat-Hydrolase ist kristallisierbar. 1962 haben STRANDBERG *et al.*¹⁶ erstmals die Komponente C in kristalliner Form präpariert [in Gegenwart von 2,5M (NH₄)₂SO₄]. MYERS und EDSALL¹⁷ und RIDDIFORD¹⁸

Tabelle 1. Einige Eigenschaften von humanen Carbonat-Hydrolasen B und C

	Enzymform B	C
Menge im Erythrocyt	groß	klein
Spezifische Aktivität	niedrig	hoch
Zn-Gehalt (Grammatom pro Mol)	1	1
Isoelektrisches pH	5,7	7,3
S _{20,w} sec. (Phosphat-Puffer pH 7)	2,75 · 10 ⁻¹³	2,65 · 10 ⁻¹³
f/f _{min}	1,19	1,21
[η] ml · g ⁻¹	2,76	
V ml · g ⁻¹	0,731	
D _{20,w} · 10 ⁷ cm ² · sec ⁻¹	8,89 ± 0,03	8,62 ± 0,01
MG (aus Sedimentation und Diffusion)	28 000	27 900
MG (aus Sedimentationsgleichgewicht)	27 200 ± 1100	27 840 ± 270
MG (aus Analyse)	28 733	30 058
V _{max} · 10 ⁻³ (Hydratation)*	21,5	640,0
(Dehydratation)*	23,0	365,0
K _M mM (Hydratation)*	1,0	9,3
(Dehydratation)*	32	68
Gehalt einiger Aminosäuren in Aminosäureresten pro Molekül		
Lysin	18	25
Histidin	11	12
Prolin	18	18
Serin	30	19
Glycin	16	22
Cystein	1	1
Methionin	2	1
Phenylalanin	11	12
Tyrosin	8	8-9
Tryptophan	6	7

Die Zahlenwerte wurden Ref. ¹² entnommen. Die mit * bezeichneten Angaben stammen aus Ref. ²³.

¹⁴ P. O. NYMAN, *Biochim. Biophys. Acta* 52 (1961) 1.

¹⁵ G. LAURENT, M. CHARREL, F. LUCCIONI, M. F. AUTRAN und Y. DERRIEN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 47 (1965) 1101.

¹⁶ B. STRANDBERG, B. TILANDER, K. FRIDBORG, S. LINDSKOG und P. O. NYMAN, *J. Mol. Biol.* 5 (1962) 583.

¹⁷ D. V. MYERS und J. T. EDSALL, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* 53 (1965) 169.

¹⁸ L. M. RIDDIFORD, *J. Biol. Chem.* 239 (1964) 1079.

haben die Enzymformen B und C kristallisiert. Die Komponente C gibt größere und besser ausgebildete Kristalle als Komponente B. Interessant ist die Feststellung¹⁶, daß das Enzym nach Lyophilisieren die Kristallisierbarkeit einbüßt.

Neben der mengenmäßigen Verteilung zeigen die Komponenten B und C vor allem in bezug auf das isoelektrische pH, die enzymatische Umsatzrate, die Michaelis-Konstante und im Gehalt einiger Aminosäuren ausgeprägte Unterschiede. Die Molekulargewichtsdifferenz von etwas mehr als 1000 ist dagegen eher gering. Darüber hinaus zeichnet sich die Carbonat-Hydrolase durch einige bemerkenswerte Charakteristika aus.

Die Reibungskoeffizienten stellen für Proteine außerordentlich kleine Werte dar. TANFORD¹⁹ gibt als kleinsten Wert für ein globuläres Protein 1,14 für Ribonuklease an. Die Carbonat-Hydrolase dürfte demnach eine praktisch kugelförmige Partikel darstellen. Auch die intrinsische Viskosität ist für Proteine sehr niedrig und deutet ebenfalls auf eine annähernd kugelige Molekülform hin. Am meisten überrascht die enzymatische Umsatzrate der Komponente C, die nicht nur 30mal größer ist als für die Komponente B, sondern mit einem Umsatz von rund 600 000 CO₂ Molekülen pro Enzymmolekül in der Sekunde zugleich eine der größten je gemessenen Umsatzzahlen darstellt. Derartig hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erheischen eine spezielle Meßtechnik. Am besten eignet sich dazu die sogenannte «stopped flow»-Methode, wobei Substrat und Enzym mit großer Geschwindigkeit in eine Reaktionskammer eingespritzt und durchmischt werden. Mit einem automatisch registrierenden Photo- oder Colorimeter läßt sich so auch die wichtige Anfangsphase der Reaktion verfolgen. Die gewöhnlichen colorimetrischen und titrimetrischen Methoden sind dazu zu wenig empfindlich und ungeeignet, und man mag sich in diesem Zusammenhang fragen, ob in einem ruhenden oder wenig bewegten System bei so hohen Umsatzzraten die Zu- und Wegdiffusion von Substrat bzw. Reaktionsprodukten nicht bereits geschwindigkeitslimitierend wirken.

In beiden Enzymformen ist die α-Aminogruppe der terminalen Aminosäuren durch einen Acetylrest blockiert²⁰.

Rolle des Zinks

Die Wichtigkeit, die dem Zn zukommt, wurde schon 1940 von KEILIN und MANN⁸ erkannt. Unter geeigneten Bedingungen läßt sich das Zn aus dem Proteinmolekül wegdissoziieren, und wenn dies auf schonende Art, z. B. mit Chelatbildnern, geschieht, so erhält man ein metallfreies Apoenzym, das durch Zugabe von Zn-Ionen wieder

¹⁹ C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York 1961, S. 356-61.

²⁰ C. MARRIQ, F. LUCCIONI und G. LAURENT, *Biochim. Biophys. Acta* 105 (1965) 606.

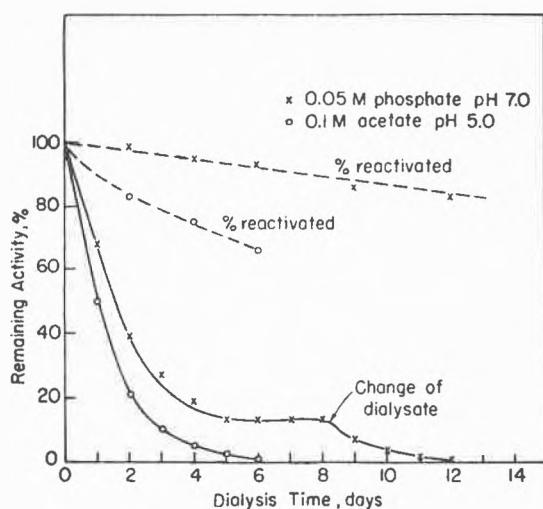


Abb. 3

zum nativen, enzymatisch aktiven Molekül rekonstituierbar ist.

Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zn-Entfernung durch Dialyse in Gegenwart von *o*-Phenanthrolin als Chelatbildner bei pH 7 und bei 5¹⁰. Als Maß für die Zn-Entfernung bzw. für das verbleibende am Protein gebundene Zn dient die enzymatische Aktivität, ausgedrückt in Prozent der ursprünglichen Aktivität des nativen Enzyms. Die Geschwindigkeit der Zn-Dissoziation ist eine Funktion des pH. Bei pH 7 benötigt man rund zwei Tage, um eine 50prozentige Reduktion der Enzymaktivität zu erreichen oder um die Hälfte des Zn zu entfernen, während die Halbwertszeit dieser Reaktion bei pH 5 bloß 1 Tag beträgt. Der Grund, weshalb das Zn bei pH 5 rascher abgegeben wird, ist offenbar auf eine Schwächung der Zn-Proteinbindung unter dem Einfluß der Protonen zurückzuführen, da das *o*-Phenanthrolin, mit einem *pK* von 4,96 bei höherem pH ein besserer Chelatbildner sein sollte als bei pH 5. Gibt man in irgendeinem Punkt zum mehr oder weniger metallfreien Protein einen Überschuß an Zn-Ionen, so läßt sich die enzymatische Aktivität zum großen Teil wieder rekonstituieren. Die gestrichelten Linien geben den Reaktivierungsverlauf wieder. Beim Protein, das bei pH 7 metallfrei gemacht wurde, beträgt die Reaktivierbarkeit 80 bis 85%, während beim pH 5 behandelten Apoenzym 65 bis 70% der Ursprungsaktivität erhalten werden. Die unterschiedliche Reaktivierbarkeit ist offenbar auf den Einfluß des pH auf das Apoenzym zurückzuführen.

Diese Versuche lassen sich durch eine Zn-Bestimmung unter Verwendung von radioaktivem Zn ergänzen. Die Messungen sind der Übersicht halber hier nicht eingezeichnet, aber man findet, daß der prozentuale Gehalt an Aktivität zahlenmäßig genau mit dem Prozentgehalt an proteingebundenem Zn übereinstimmt. Dies zeigt, daß das Zn für die enzymatische Aktivität tatsächlich eine essentielle Rolle spielt und daß zwischen Enzym-

aktivität und Zn-Gehalt eine proportionale Beziehung besteht. Damit ist aber nicht bewiesen, daß das Zn selber das aktive Zentrum darstellt und direkt am katalytischen Prozeß beteiligt ist. Man kann sich nämlich immer noch vorstellen, daß das Metall bloß die Funktion eines Strukturelementes ausübt, indem es beispielsweise ein Segment der Polypeptidkette in einer bestimmten Position fixiert, die ihrerseits für die Ausbildung und Erhaltung des Wirkungszentrums verantwortlich ist.

Das Zn kann durch andere zweiwertige Metallionen, wie Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} und Hg^{2+} , ersetzt werden^{21, 22}. Je nach der Art des eingebauten Metallions findet man im rekonstituierten Enzym unterschiedliche spezifische Aktivitäten. Nimmt man die Aktivität des Zn-Enzyms als 100% an, so erhält man für das Co-Derivat ungefähr 40 bis 50% Aktivität^{21, 22, 23}. Die Ni-, Fe-, Mn- und Cd-Enzyme sind nur schwach aktiv, während die Cu- und Hg-Derivate enzymatisch inaktiv sind. Am besten untersucht ist bis jetzt das Co-Enzym. Es zeigt neben dem für die meisten Eiweiße charakteristischen UV-Spektrum zusätzliche spektrale Eigenschaften^{21, 22}, die durch die Absorption des hydratisierten Co-Ions bedingt sind, nämlich vier Absorptionsmaxima zwischen ungefähr 510 und 650 m μ . Das Co wird vom bovinen Apoenzym weniger stark gebunden als das Zn²⁴. Es wird, wenn das Co-Enzym gegen Zn-Lösungen dialysiert wird, vom Zn allmählich verdrängt und ersetzt. Während dieser Austauschreaktion bleibt die Summe des proteingebundenen Co und Zn konstant = 1 g Atom pro Mol Protein, und die spezifische Aktivität nimmt in dem Maß, wie Zn eingebaut wird, zu. Diese und weitere Untersuchungen haben zum Schluß geführt, daß die metallbindenden Stellen in boviner Carbonat-Hydrolase für Zn und Co identisch sind.

Der Beweis über die Rolle des Zn als aktives Zentrum wurde durch schwedische Arbeiten ein gutes Stück weitergetragen, und zwar in Hemmversuchen an nativem und metallfreiem bovinem Enzym²⁵. Schon von KEILIN und MANN⁸ her war bekannt, daß Metallenzymgifte, wie Cyanid, Sulfid und Azid, sehr wirksame Inhibitoren der Carbonat-Hydrolase sind. Auch Cyanat und Sulfonamide sind starke Hemmer. Unter den Sulfonamiden ist besonders das Acetazolamid, das die Kliniker unter dem Namen Diamox kennen, bekannt; es ist 5-Acetamido-1,3,4-thiadiazol-2-sulfonamid. Läßt man diese Inhibitoren auf das metallfreie Protein einwirken, so werden sie von diesem überhaupt nicht gebunden. Arbeitet man hingegen mit dem nativen, metallhaltigen Enzym, so wird pro Mol Enzym 1 Mol Inhibitor aufgenommen, und dies vom Zn- wie auch vom Co-Enzym. Betrachtet man zugleich das sichtbare Absorptionsspektrum des Co-Enzyms, so findet man in Gegenwart

²¹ J. E. COLEMAN, *Biochemistry* 4 (1965) 2644.

²² S. LINDSKOG und P. O. NYMAN, *Biochim. Biophys. Acta* 85 (1964) 462.

²³ B. H. GIBBONS und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 239 (1964) 2539.

²⁴ S. LINDSKOG und B. G. MALMSTRÖM, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 1129.

der Inhibitoren ausgeprägte spektrale Veränderungen. Diese Änderungen sind recht komplex und nicht für alle Inhibitoren gleichartig, so daß eine quantitative Interpretation einstweilen schwierig fällt. Wichtig ist aber vor allem die Feststellung, daß sich, parallel zur inhibitorbedingten Inaktivierung, markante Verschiebungen im Absorptionsspektrum der Metallkomponente selber abzeichnen. Obschon diese Resultate mit bovinem Protein ermittelt wurden, darf man annehmen, daß die Verhältnisse beim humanen Enzym sehr ähnlich sein werden. Jedenfalls nimmt man auf Grund der Stabilitätskonstanten und der optischen Eigenschaften der Co- und Cu-Derivate sowie deren Inhibitor Komplexe für das humane und bovine Enzym identische Metallbindungsverhältnisse an^{22, 25}.

Für das Acetazolamid hat man eine Hypothese über seine Wirkungsweise entwickelt²⁵. Anhand von Titrationsversuchen nimmt man an, daß in Gegenwart des Inhibitors eine der Ligandengruppen des Metalls gelöst wird, daß sich der Inhibitor und diese Ligandengruppe um eine Koordinationsstelle des Metallions bewerben und sich dann der Inhibitor zwischen die Ligandengruppe und das Metall einschleibt. Es wäre also möglich, daß der Inhibitor-Komplex ein Ringgebilde – Polypeptidkette–Inhibitor–Zn–Polypeptidkette – bildet.

Eines der brennendsten Probleme stellt die Frage nach der Natur der Ligandengruppen des Zn dar, das jedoch trotz großer Anstrengungen noch nicht gelöst werden konnte. Die Verhältnisse scheinen komplexer zu sein als beispielsweise bei der Carboxypeptidase, die ja mit der Carbonat-Hydrolase einiges gemeinsam hat. Diese Exopeptidase ist ebenfalls ein Metallenzym mit Zn als prosthetischer Gruppe. Allerdings ist dort das Zn lockerer gebunden als in der Carbonat-Hydrolase²⁶. Es wird bereits bei leicht saurem pH, selbst in Abwesenheit von Chelatbildnern, abgegeben und in Gegenwart von *o*-Phenanthrolin oder auch EDTA ist die Zn-Abgabe entsprechend beschleunigt. Die Dissoziationskonstante des Zn in der Carboxypeptidase ist mit $3 \cdot 10^{-11}$ (bei pH 8)²⁷ um eine Zehnerpotenz größer als bei Carbonat-Hydrolase²⁴. In Titrationsversuchen an metallfreier Carboxypeptidase konnten die metallbindenden Liganden erfaßt werden²⁸, und anhand deren pK-Werte kam man zum Schluß, daß in der Carboxypeptidase das Zn einerseits an die SH-Gruppe eines Cysteinrestes und andererseits an die α -Aminogruppe des N-terminalen Asparaginrestes gebunden ist. Bei der Carbonat-Hydrolase führten derartige Titrationsversuche nicht zum Ziel²⁵. Wohl kann man bei der Reaktivierung des metallfreien Proteins mit Zn pro gebundenes Zn-Ion gesamthaft zwei Protonen titrimetrisch erfassen, die offensichtlich von

den Ligandengruppen herkommen. Die Titrationskurve verläuft aber ausgesprochen flach, so daß eine Bestimmung von pK-Werten unmöglich ist. Es läßt sich bloß vermuten, daß eine der Ligandengruppen ein pK besitzt, das größer als 9 ist, doch kommt eine eindeutige Zuordnung nicht in Frage. Nun hat die Aminosäureanalyse gezeigt, daß das Carbonat-Hydrolase-Molekül einen Cysteinrest enthält, der mit der SH-Gruppe einen potentiellen Zn-Liganden beisteuern könnte. Diese Frage wurde denn auch eingehend untersucht, vor allem mit Hilfe der amperometrischen Titration mit Silber- und Quecksilberionen sowie der spektrophotometrischen Titration mit *p*-Chloromercuribenzoat¹⁰. Im nativen Enzym war kein freies SH nachweisbar. Entfernte man jedoch das Zn mit *o*-Phenanthrolin, so war pro Mol Enzym ein Mol freies SH erfaßbar. Wurde nun diese freie SH-Gruppe blockiert und fügte man nachher Zn bei, so wurden keine Metallionen gebunden, und als Folge davon fand auch keine Reaktivierung statt. Diese Tatsachen stehen im Einklang mit den Forderungen, die man an das Verhalten einer Zn-bindenden Sulfhydrylgruppe stellt. Es zeigte sich aber anhand röntgenographischer Strukturanalysen^{16, 29}, daß der Abstand zwischen dem Zn- und S-Atom ungefähr 15 Å beträgt (im kristallisierten Zustand). Damit fällt natürlich eine Zn–S-Bindung außer Betracht.

Das Verhalten der SH-Gruppe ließ sich erklären, sobald man über das Gehaben des metallfreien Proteins vermehrt Aufschluß hatte¹⁰. Bei pH 7 unterscheiden sich die physikalisch-chemischen Parameter des nativen und des Apoenzyms in keiner Weise. Dagegen sind schon bei pH 5 Unterschiede feststellbar; das Apoenzym ist unter diesen Bedingungen nur zu $\frac{2}{3}$ reaktivierbar. In der Ultrazentrifuge zeigt diese Präparation ein Sedimentationsdiagramm, das zwei Komponenten aufweist. Die eine, die ungefähr $\frac{2}{3}$ des Materials umfaßt, besitzt eine Sedimentationskonstante, die mit dem nativen Enzym identisch ist, während die zweite Komponente sehr viel rascher sedimentiert. Sie stellt offenbar Aggregate von denaturiertem und nicht mehr reaktivierbarem Protein dar. Diese Instabilität ist ausschließlich dem Apoenzym eigen, während das native Enzym bei demselben pH über längere Zeit praktisch keine Veränderung erfährt. In ähnlicher Richtung gehen Beobachtungen, die man an boviner Carbonat-Hydrolase gemacht hat³⁰. Während das metallhaltige Enzym nach Inaktivierung in 4M Harnstoff seine Aktivität unmittelbar mit dem Verdünnen des Harnstoffes wiedererlangt, so erstreckt sich der Reaktivierungsprozeß beim Apoenzym nach gleicher Harnstoffbehandlung und Zugabe von Zn^{2+} über mehrere Stunden. Man wird deshalb annehmen, daß dem

²⁵ S. LINDSKOG, *J. Biol. Chem.* 238 (1963) 945.

²⁶ B. L. VALLEE, J. A. RUPLEY, T. L. COOMBS und H. NEURATH, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 64.

²⁷ B. L. VALLEE, R. J. P. WILLIAMS und J. E. COLEMAN, *Nature* 190 (1961) 633.

²⁸ J. E. COLEMAN und B. L. VALLEE, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 2244.

²⁹ B. G. MALMSTRÖM, P. O. NYMAN, B. STRANDBERG und B. TILANDER, *Structure and Activity of Enzymes*, Federation of European Biochemical Societies; Symposium No. 1, London 1964, Academic Press, London/New York 1964, S. 121–9.

³⁰ S. LINDSKOG, unveröffentlichte Resultate.

Zn neben seiner primären Funktion als Konstituente des Wirkungszentrums ebenfalls eine strukturelle Rolle zukommt, nicht im Sinne eines unbedingten Erfordernisses zur Aufrechterhaltung einer spezifischen Konformation, sondern in der Form eines stabilisierenden Faktors.

Stabilität und Denaturierung

Bei pH-Werten unterhalb 4 erleidet auch das native Molekül drastische Veränderungen^{31, 32}. Die Enzymaktivität geht dabei verloren, das Zn wird abgespalten und der Proteinanteil seinerseits zeigt eine starke Aggregationstendenz, die bei pH 3 am ausgeprägtesten ist. Bekannte Denaturierungsmittel, wie Harnstoff oder Guanidinhydrochlorid, haben bereits bei neutralem pH einen ähnlichen Effekt^{10, 33}. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, daß zwischen den Enzymformen B und C bedeutende Stabilitätsunterschiede bestehen. Die Form B ist gegenüber alkalischer Denaturierung (pH 12 bis 13) wesentlich beständiger als die Form C^{34, 18, 35}. Auch von Guanidinhydrochlorid und Harnstoff wird das Enzym C sehr viel rascher und leichter denaturiert als Enzym B³³. Während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Bedingungen zur Renaturierung von säuredenaturiertem Protein zu finden, so können nach Guanidin- und Harnstoffbehandlung beträchtliche Anteile an löslichem und enzymatisch aktivem Material zurückgewonnen werden³³.

Katalytische Vielfalt:

reversible Hydratation von Aldehyden und Esterspaltung

Bis vor kurzem herrschte die Auffassung, daß die Carbonat-Hydrolase eine strenge Substratspezifität zeigt und daß sich ihre Wirkung auf die Substrate CO₂ und H₂CO₃ beschränkt. Neuerdings hat man jedoch gefunden, daß sie ebenfalls in der Lage ist, Aldehyd reversibel zu hydratisieren³⁶ und Ester zu spalten^{37, 38}.

Die reversible Hydratation von Aldehyden, untersucht am Beispiel des Acetaldehyds, verläuft wesentlich langsamer als beim CO₂³⁶. Das pH-Profil der Aldehydreaktion hat gezeigt, daß eine dissoziierende Gruppe mit einem pK-Wert von 7,4 beteiligt ist, wahrscheinlich das Imidazol eines Histidinrestes, das aber nicht als substratbindende Gruppe funktionieren soll. Da auch in diesem Fall das Zn essentiell ist, nimmt man an, daß metallgebundenes Wasser oder eventuell auch OH direkt vom Zn auf das Substrat übertragen wird, wobei das Imidazol

in der Funktion einer Base als Initiant dieser Transferreaktion dient. Wie beim CO₂ ist Acetazolamid ebenfalls für die Hydratation von Aldehyd ein sehr wirksamer, nicht kompetitiv wirkender Inhibitor. Aus dieser Parallele hat man den Schluß gezogen, daß das aktive Wirkungszentrum für beide Reaktionen identisch ist.

Die Esterspaltung, demonstriert an *p*-Nitrophenylacetat, verläuft ebenfalls beträchtlich langsamer als die Reaktion mit CO₂ und langsamer als die Hydratation von Aldehyd. Die Überföhrungszahl für die humane Komponente B liegt um etwas mehr als vier Zehnerpotenzen tiefer als für die Hydratation von CO₂¹². Acetazolamid wirkt auch in dieser Reaktion als nicht kompetitiver Inhibitor^{12, 29, 38}. Die spezifische Hemmbarkeit durch diese Substanz wird als Beweisstück interpretiert, daß die Esteraseaktivität tatsächlich der Carbonat-Hydrolase zuzuschreiben ist, da die übrigen Erythrocytenesterasen, wenigstens soweit bekannt, von Sulfonamiden nicht betroffen werden. Aufschlußreich ist ebenfalls der Befund, daß der bekannte Esterase- und Protasehemmer Diisopropylfluorophosphat auf Carbonat-Hydrolase keinerlei hemmende Wirkung ausübt^{12, 29}. Daraus läßt sich in der Carbonat-Hydrolase die vom Trypsin, Chymotrypsin, Elastase und Thrombin her bekannte Serinsequenz im Wirkungszentrum mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.

Die Fähigkeit der Carbonat-Hydrolase, gegenüber Substraten aus so verschiedenen Stoffklassen wirksam zu sein, war überraschend, steht sie doch scheinbar im Widerspruch zum Grundsatz der absoluten Substratspezifität. Obwohl die Substrate unterschiedlich sind, läßt sich dennoch ein gemeinsamer Faktor feststellen: die Reaktionen, welche die Carbonat-Hydrolase beschleunigt, verlaufen säure-basen-katalysiert. Man müßte somit den Ausdruck Substratspezifität von einem strukturellen auf einen mechanistischen Gesichtspunkt erweitern und ihn z. B. mit Reaktionsspezifität ersetzen.

Genetische Betrachtung

Die Entdeckung der Esteraseaktivität ist ein Verdienst der Genetiker, und zwar der Gruppe von TASHIAN^{37, 39} in Ann Arbor, und erfolgte eigentlich zufälligerweise. TASHIAN untersuchte die Möglichkeit der Verwendung von Erythrocytenesterasen für taxonomische Studien an Primaten und fertigte zu diesem Zweck sogenannte Zymogramme an, d. h. Hämolyat wurde gelelektrophoretisch aufgetrennt und mit histochemischen Methoden in Gegenwart von Estersubstrat gefärbt. Die Bande, welche der Carbonat-Hydrolase entspricht, wurde vorerst als Erythrocytenesterase D bezeichnet, bevor man nachträglich merkte, daß sie mit Carbonat-Hydrolase identisch ist.

³⁷ R. E. TASHIAN, D. P. DOUGLAS und Y. L. YU, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 14 (1964) 256.

³⁸ Y. POCKER und J. T. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 5497.

³⁹ R. E. TASHIAN, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 108 (1961) 364.

³¹ S. A. S. GHAZANFAR, E. E. RICKLI und J. T. EDSALL, *Fed. Proc.* 21 (1962) 254.

³² L. M. RIDDIFORD, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 168.

³³ J. T. EDSALL, S. MEHTA, D. V. MYERS und J. MCD. ARMSTRONG, *Biochem. Z.* 345 (1966) 9.

³⁴ G. LAURENT, M. CHARREL, D. GARCON, M. CASTAY, C. MARRIQ und Y. DERRIEN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 46 (1964) 603.

³⁵ L. M. RIDDIFORD, R. STELLWAGEN, S. MEHTA und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 3305.

³⁶ Y. POCKER und J. E. MEANY, *Biochemistry* 4 (1965) 2535.

TASHIANS Arbeiten sind für Fragen, die sich auch der Biochemiker stellt, nicht unbedeutend, nämlich:

- woher rühren die verschiedenen Enzymkomponenten,
- besitzen wir alle die Formen A, B und C,
- treten vielleicht genetisch bedingte Unterschiede auf, gibt es Varianten?

Die Betrachtung beschränkt sich auf die Enzyme B und C, da der Gehalt an Komponente A wahrscheinlich zu gering ist, als daß sie mit dieser Methode eindeutig erfaßt werden könnte.

Aus TASHIANS Untersuchungsmaterial, das mehr als 4000 Fälle umfaßt, geht hervor, daß beide Komponenten, B und C, zum normalen Enzymbild gehören. Bis jetzt kennt man bloß zwei Fälle mit stark vermindertem Carbonat-Hydrolase-Pegel. Im ersten Fall betrifft es einen 47-jährigen Amerikaner griechischer Abstammung, bei dem beide Komponenten sehr stark reduziert sind und der zudem ein abnormes Hämoglobinbild zeigt, indem er praktisch nur das fötale Hämoglobin F besitzt⁴⁰. Der zweite Fall betrifft eine Negerin, bei der die Komponente B fast vollständig fehlt, während C in normaler Konzentration vorhanden ist⁴¹. Ein gänzlich Fehlen der Carbonat-Hydrolase hat man bisher noch nicht beobachtet, und es läßt sich mit einiger Sicherheit annehmen, daß wenigstens der Warmblüterorganismus ohne dieses Enzym nicht lebensfähig ist. Man kennt auch kein anderes System, das die Funktionen der Carbonat-Hydrolase übernehmen oder ersetzen könnte.

Es sind auch einige Fälle bekanntgeworden, in denen vorwiegend die Komponente B in Varianten auftritt, die sich sowohl in bezug auf elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit wie auch in spezifischer Aktivität gegenüber Estersubstrat unterscheiden. Die Variante B_b⁴² wurde bei einem 4-jährigen mongoloiden Kind, dessen Vater und Großmutter väterlicherseits gefunden,

die Variante B_c⁴³ bei 4 Chamarros, Bewohner einer Inselgruppe der Marianen, und die dritte Variante B_d⁴⁴ fand man bei einer Negerin und ihrer Tochter in den USA. Die Esteraseaktivität nimmt von normal B_a über B_b und B_c nach B_d zu, ebenfalls die kathodische Wanderungsgeschwindigkeit, die sich derjenigen der Komponente C nähert. TASHIAN hat seine Untersuchungen auch auf Alt- und Neuweltaffen ausgedehnt⁴⁴ und dabei eine recht ausgeprägte Intra- und Interspeciesvariation, hauptsächlich in der Komponente B, gefunden. Die Komponente C zeigt weniger Variabilität und stellt evolutionsmäßig wahrscheinlich das ältere und konservativere Molekül dar. Es wird deshalb angenommen, daß die Komponente B durch Duplikation und weiteren Veränderungen aus dem C-Lokus hervorging⁴⁴, ähnlich der Evolution von Haptoglobinen⁴⁵ und der Hämoglobinketten⁴⁶.

Addendum: Nach neusten röntgenographischen Ermittlungen⁴⁷ stellt das Carbonat-Hydrolase Molekül (Komponente C) ein Ellipsoid dar, mit den Dimensionen 40 × 45 × 55 Å. Das Wirkungszentrum liegt in einer Einbuchtung, an deren tiefster Stelle sich das Zn befindet. Ein Teil der Einbuchtung ist zu einer engen, schlitzförmigen Vertiefung ausgebildet. Untersuchungen an einem Enzym-Sulfonamidinhibitor Komplex haben ergeben, daß der Hemmstoff von dieser Vertiefung aufgenommen wird. Die sterischen Verhältnisse sind so beschaffen, daß der Inhibitor befähigt ist, die Bindung zum Zn zu bewerkstelligen.

⁴³ R. E. TASHIAN, C. C. PLATO und T. B. SHOWS, *Science* 140 (1963) 53.

⁴⁴ R. E. TASHIAN, *Amer. J. Hum. Genet.* 17 (1965) 257.

⁴⁵ O. SMITHIES, G. E. CONNELL und G. H. DIXON, *Nature* 196 (1962) 232.

⁴⁶ V. M. INGRAM, *Nature* 189 (1961) 704.

⁴⁷ K. FRIDBERG, K. K. KANNAN, A. LILJAS, J. LUNDIN, B. STRANDBERG, R. STRANDBERG, B. TILANDER und G. WIREN, *J. Mol. Biol.* 25 (1967) 505.

Ergebnisse von Untersuchungen mit optischer Drehungsdispersion finden sich in Ref. 12 und 17 sowie bei A. ROSENBERG, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 5126, und S. BEYCHOK, J. McD. ARMSTRONG, C. LINDBLOW und J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 5150.

⁴⁰ LIE-INJO LUAN ENG und R. TARAIL, *Nature* 211 (1966) 47.

⁴¹ R. F. RIEDER und D. J. WEATHERALL, *Nature* 203 (1964) 1364.

⁴² C. R. SHAW, F. N. SYNER und R. E. TASHIAN, *Science* 138 (1962) 31.

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 Ausland angenommen

[2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen*

Summary

Starting from [2.2.2.2.2] metacyclophane the synthesis of [2.2.2.2.2] metacyclophane-hexaene in two steps is described. The structure of the new ring systems was confirmed by UV-, NMR- and mass spectra analyses.

Wir haben kürzlich [2.2.2.2.2] Metacyclophan¹ dargestellt, mit dem Ziele, dieses Ringsystem über Dehydrierungs- und Cyclodehydrierungsreaktionen in [12]-Coronaphen² überzuführen. Es ist nun gelungen, ein er-

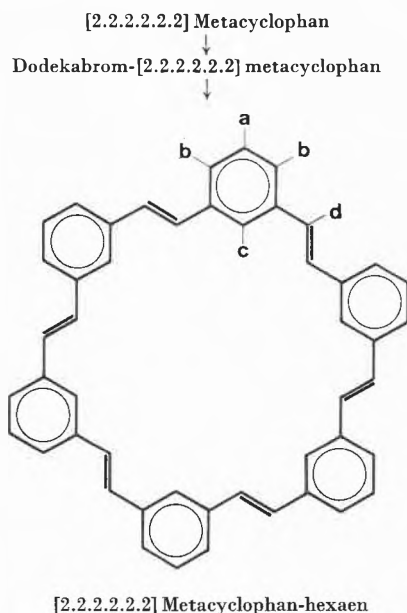
* Eingegangen am 26. September 1967.

¹ W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 186-7.

² R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

stes, einheitliches Dehydrierungsprodukt, das Hexaen des [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan zu synthetisieren.

Versuche, [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan in Benzol bei Gegenwart von Rhodium auf Alox direkt zu dehydrieren, führten – neben sehr kleinen Mengen des unvollständig dehydrierten Ringsystems – unter Ringaufsprengung zu dem linearen Hexa-*m*-xylylen. Diese Verbindung konnte schon früher¹ aus dem Rohprodukt einer speziellen Variante der Wurtz-Reaktion mit α,α' -Dibrom-*m*-xylyl isoliert werden. Sie ist mit dem beim Dehydrierungsversuch erhaltenen Produkt (Abtrennung durch Säulenchromatographie) identisch.



Ohne wesentliche Schwierigkeiten verlief die Einführung von sechs zusätzlichen Doppelbindungen im zyklischen Hexameren durch Bromierung und Debromierung.

[2.2.2.2.2.2] Metacyclophan wird mit 12 Mol N-Bromsuccinimid in CCl_4 (Dibenzoylperoxyd als Starter) umgesetzt, das Rohprodukt abfiltriert und durch Waschen mit heißem Wasser vom Succinimid befreit. Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol ergibt mikroskopisch kleine, farblose Prismen der Dodekabromverbindung (Ausbeute 64%, Smp. 230 bis 233°, Zers.). Zur Dehalogenierung wird das Dodekabromid nach bekanntem Verfahren in der Hitze kurze Zeit mit Zinkstaub behandelt. Beim Abkühlen fällt [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen in schwach gelben Nadeln aus. Eine weitere Kristallisation aus Dimethylsulfoxyd liefert in 35% Ausbeute schwach gelbe Nadeln der analysereinen Verbindung. Sie schmilzt bis 500° nicht, zeigt aber ab 320° eine langsame Zersetzung. Analyse (ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ C 94,08, H 5,92%; gef. C 93,77, H 5,90%) und massenspektrome-

trische Molekulargewichtsbestimmung (Molekül-Ion bei m/e 612) sprechen für die angenommene Struktur eines Hexaens. Das Massenspektrum zeigt zwischen dem intensiven Molekül-Ionenpeak bei m/e 612 und dem relativ schwachen Peak für das doppelt geladene Molekül-Ion bei m/e 306 keine Fragmente.

Das neue Ringsystem ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwerlöslich. Die größte Löslichkeit wurde in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd beobachtet; aber auch hier lösen sich in der Kälte höchstens 1 mg/ml. Die Lösung in Dimethylsulfoxyd erscheint bei Tageslicht infolge Fluoreszenz bläulich und fluoresziert intensiv blau bei 350 $m\mu$.

Das UV-Spektrum (10^{-5} molar in Dioxan) zeigt eine Absorption (λ_{max} 303 $m\mu$, ϵ 154 000), wie sie für 6-*trans*-Doppelbindungen mit ungehinderter Drehbarkeit erwartet wurde (*trans*-Stilben: λ_{max} 295 $m\mu$, ϵ 27 000). Es erscheint darum wahrscheinlich, daß die Molekel ungehindert eine ebene Konformation einnehmen kann. Dies zeigen auch Modellbetrachtungen mit Stuart-Briegleb-Kalotten. Im Gegensatz zu den hier gefundenen Verhältnissen wird im Tribenzocyclododekahexaen³ die Einbnung des Ringes aus sterischen Gründen verhindert. Diese Verbindung absorbiert darum bei kürzeren Wellen und mit geringerer Extinktion (λ_{max} 267 $m\mu$, ϵ 36 800).

Das NMR-Spektrum in AsCl_3 (100 MHz, TMS als interne Referenzsubstanz) zeigt für die H_c -Protonen ein breites Singlett bei $\delta = 7,80$ p.p.m., für die H_a - und H_b -Protonen ein breites Singlett bei $\delta = 7,45$ p.p.m. und für die Vinyl-Protonen H_d ein Singlett bei $\delta = 7,22$ p.p.m. Die Integration (H_c : [$\text{H}_a + \text{H}_b$] : $\text{H}_d = 1:3:2$) ist in Übereinstimmung mit einer solchen Zuordnung.

Ein wesentlich besser aufgelöstes Spektrum (mit einer etwa 0,1 prozentigen Lösung) erhält man in Hexadeuterodimethylsulfoxyd mit Hilfe des «CAT» (1024-channel computer of average transients). Die aromatischen Protonen H_a , H_b und H_c erscheinen hier als AB_2C -Spektrum: $\delta_{\text{H}_a} = 7,39$ p.p.m., $\delta_{\text{H}_b} = 7,54$ p.p.m., $\delta_{\text{H}_c} = 7,92$ p.p.m. ($J_{\text{AB}} = 7,7$ Hz). Die Vinyl-Protonen geben Anlaß zur Ausbildung eines scharfen Signals bei $\delta = 7,40$ p.p.m. Die Integration liefert auch hier die geforderten Werte: ($\text{H}_a + \text{H}_d$) : H_b : $\text{H}_c = 3:2:1$.

Wir danken Herrn J. MÄRKI und den Forschungslaboratorien der VARIAN AG, Zürich, für die Aufnahme dieses NMR-Spektrums.

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

W. JENNY und K. BURRI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel,
Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

³ H.A. STAAB, F. GRAF und B. JUNGE, *Tetrahedron Letters* 1966, 743–9.

Ein neues stabiles Triarylhydrazyl*

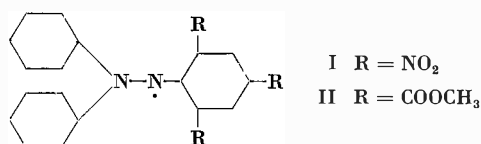
Summary

The first stable triarylhydrazyl containing no nitro substituents was prepared by oxidation of the hydrazine from 2-fluorotrimetic acid trimethylester and α,α -diphenylhydrazine; its e. p. r. spectrum is discussed.

α,α -Diphenyl- β -picrylhydrazyl [DPPH (I)] ist eines der stabilsten Stickstoffradikale; der Grundkörper der Hydrazylreihe, das schon von GOLDSCHMIDT dargestellte Triphenylhydrazyl¹, ist sehr instabil und liegt überwiegend dimer vor. Stabile Nitrogruppenfreie Triarylhydrazyle mit anderen Substituenten sind bisher unbekannt.

DPPH ist wegen seiner Nitrogruppen kein idealer Radikalfänger; bei polymerisationskinetischen Untersuchungen ist DPPH auch nach der Induktionsperiode nicht vollständig verbraucht, und die gebildeten Folgeprodukte wirken stark retardierend². Wir suchten deshalb nach stabilen Triarylhydrazylen mit solchen Substituenten, die bei der Untersuchung von radikalischen Reaktionen nicht stören.

Aus 2-Fluorotrimetinsäuretrimethylester und α,α -Diphenylhydrazin entsteht in guter Ausbeute α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-Tricarboxymethylphenyl)-hydrazin. Durch Oxidation mit aktivem Bleidioxid erhält man nahezu quantitativ das an der Luft stabile Hydrazyl II:



Das ESR-Spektrum dieses Radikals sollte auf Grund der Wechselwirkung des unpaarigen Elektrons mit den Kernspins der beiden Hydrazylstickstoffatome eine aus 9 Linien bestehende Feinstruktur besitzen. Abb. 1a zeigt das ESR-Spektrum des Radikals bei mittlerer Auflösung; bei hoher Auflösung erhält man zusätzliche Aufspaltungen der Einzellinien durch Wechselwirkungen mit den Ringprotonen. Das beobachtete Spektrum kann als Superposition von neun Gauß-Kurven gleicher Intensität gedeutet werden, wie es der Erwartung entspricht. Mit den Aufspaltungsparametern der Stickstoffatome

$$a_\alpha = 6,07 \pm 0,02 \text{ Gauß}$$

$$a_\beta = 10,97 \pm 0,02 \text{ Gauß}$$

ergibt sich bei der Überlagerung das in Abb. 1b dargestellte Spektrum, das mit dem experimentell ermittelten gut übereinstimmt.

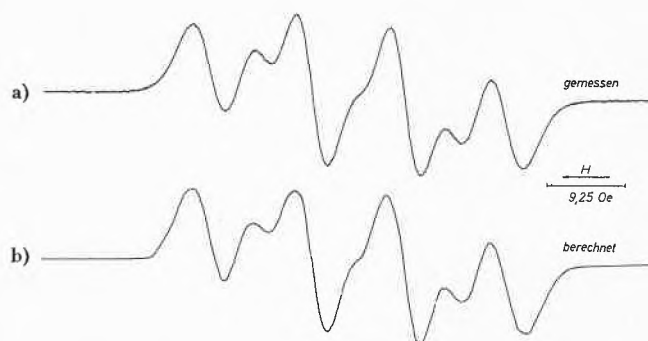


Abb. 1. ESR-Hyperfeinspektrum von α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazyl: a) gemessen in Benzol, b) berechnet

Man kann in Analogie zum DPPH aus dem Verhältnis $a_\alpha : a_\beta = 0,55$ in erster Näherung schließen, daß die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons am β -Stickstoffatom etwa doppelt so groß ist wie am α -Stickstoffatom. Beim DPPH ist dagegen das Verhältnis $a_\alpha : a_\beta = 0,82 \pm 0,01$ Gauß und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an beiden Stickstoffatomen etwa gleich³. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als BALABAN⁴ vor einiger Zeit als Kriterium für die Stabilität von Triarylhydrazylen postuliert hatte, daß am Phenylring in *o*-Stellung zum β -Stickstoffatom relativ große Substituenten stehen müssen und außerdem das Verhältnis der Kopplungsparameter nahe 1 sein müsse. Offensichtlich muß die zweite Forderung nicht notwendig erfüllt sein, wie das Beispiel des Radikals II zeigt, das in seiner Stabilität dem DPPH durchaus vergleichbar ist.

Über die Eigenschaften des neuen Hydrazyls als Radikalfänger und Inhibitor von radikalischen Polymerisationen wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Experimenteller Teil

α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazin

5,9 g (0,02 Mol) 2-Fluorotrimetinsäuretrimethylester (dargestellt nach⁵) und 7,6 g α,α -Diphenylhydrazin (0,04 Mol) werden in 100 ml absolutem Äther gelöst. Der Kolben wird, mit einem Calciumchloridrohr verschlossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen setzt sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag (α,α -Diphenylhydrazinhydrofluorid) ab. Die Lösung färbt sich zunehmend gelb, und nach etwa vier Wochen setzt sich bei Einengen auf ein Drittel des Volumens das Hydrazin in zitronengelben Kristallen ab; es wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt (Smp. 155 bis 156°C). Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

Analyse: C₂₄H₂₂N₂O₆ (MG: 434,5). Ber.: C 66,37, H 5,07, N 6,45, O 22,12; gef.: C 66,28, H 5,21, N 6,51, O 22,03.

³ N. W. LORD und S. M. BLINDER, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 1693.

⁴ A. T. BALABAN, M. MARCULESCU, J. PASCARU, M. VALERIU und M. WEINER, *Z. phys. Chem. (Leipzig)* 219 (1962) 285.

⁵ F. MICHEEL und W. BUSSE, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2049.

* Eingegangen am 18. Oktober 1967.

¹ S. GOLDSCHMIDT und K. RENN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55 (1922) 628.

² D. BRAUN und G. RUNSE, unveröffentlichte Versuche.

α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazyl

Das Hydrazin wird durch 5stündiges Schütteln mit frischem aktivem Bleidioxid in Benzol unter Luftausschluß in Lösungsmittelatmosphäre oxidiert (Luftausschluß bei der Oxidation hat sich als förderlich für die Höhe der Hydrazylausbeute erwiesen). Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwarzes, metallisch glänzendes Kristallpulver, das aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wird. Ausbeute: etwa 90%; Smp.: 151 bis 152°C.

Analyse: $C_{24}H_{21}N_2O_8$ (MG: 433,5). Ber.: C 66,51, H 4,86, N 6,47; gef.: C 66,12, H 5,14, N 6,51.

Die zur Anpassung notwendigen Rechnungen wurden mit einem in Fortran IV geschriebenen Programm auf der Rechen-

anlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

DIETRICH BRAUN und GÜNTER PESCHK

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

ERNST HECHLER

Lehrstuhl für physikalische Chemie am
Eduard-Zintl-Institut, TH Darmstadt

Glycoside aus Penta- und Octaacetylglucosen*

Summary

Various aglycons (azulenes, phenols, thiols, alcohols, ferrocen) are condensed with acetylated carbohydrates to glycosidacetates by Friedel-Crafts catalysts. The same catalysts are also able to promote the condensation of azulenes with orthoesters leading to the formation of aldehydes and ketones.

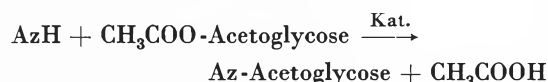
Die Erarbeitung allgemeiner Methoden für die Synthesen von O-, S-, N- und C-Glycosiden ist eines der wichtigsten Probleme der Carbohydratchemie. Die bisher benutzten Darstellungsweisen aus Aglyconen und Mono- und Oligosacchariden gehen auf die klassische «Koenigs-Knorr-Synthese» zurück und sind öfters mit Schwierigkeiten bei der Aufbereitung der Reaktionsprodukte und mit geringen Ausbeuten verbunden.

Während mehrjähriger Untersuchungen über Substitutionen an aromatischen und pseudoaromatischen Verbindungen erwiesen sich die farbigen Azulene, in erster Linie das leicht zugängliche Guajazulen, als geeignete Modells-substanzen für die Ausarbeitung neuartiger elektrophiler Reaktionen¹. Die intensiven und charakteristischen Farben der Azulene und ihrer Derivate gestatten, auch bei geringen Substanzmengen, die quantitative Trennung der Reaktionsgemische, die Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung der einzelnen Komponenten und die Aufklärung des Reaktionsverlaufs.

Seit 1959 benutzten wir die Reaktion von KOENIGS-KNORR für die Herstellung von C-Glycosidacetaten aus Azulen, die besser Glycosylazulen-acetate benannt werden². Sie verläuft ziemlich träge und erfordert meist mehrstündiges Erhitzen der verschiedensten Azulene mit Halogenacetoglycosen und Silber- oder Zinkcarbonat in geeigneten Lösungsmitteln (Az = Azulen)



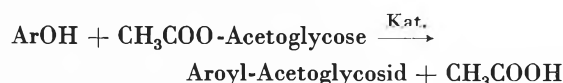
Da bei diesen Reaktionen mit den nicht sehr stabilen Halogen-acetoglycosen unter verschärften Bedingungen öfters Schwierigkeiten auftraten, untersuchten wir wenig später *katalysierte Umsetzungen völlig acylierter Mono- und Disaccharide*, zunächst mit Azulen als Testsubstanzen, dann mit andern farblosen Verbindungsklassen. Als geeignete Beschleuniger erwiesen sich Friedel-Crafts-Katalysatoren (Lewis-Säuren), wobei der acetalische Essigsäurerest $\text{CH}_3\text{COO}-$ mit dem reaktionsfähigen H-Atom 1 oder 3 des Azulens als Essigsäure abgespalten wurde³.



Als Katalysatoren dienten AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , BF_3 und sein Diätherat, als Lösungsmittel Äther, Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Nitromethan, BF_3 -Diätherat fand häufig auch ohne Verdünnungsmittel Verwendung.

Zusammen mit den entsprechenden Pentaacetylglucosen der Monosaccharidreihe ergab Guajazulen die Tetraessigsäureester des Glucosyl-, Fructosyl- und Galactosylguajazulens, mit den entsprechenden Octaacetylglucosen der Disaccharidreihe die Heptaessigsäureester des Maltosyl- und Lactosylguajazulens, wobei als Nebenreaktion Spaltung in die entsprechenden Monosaccharid-derivate stattfand. Cellobioseoctaacetat reagierte viel schwieriger und unter weitgehender Spaltung.

Phenole setzten sich mit Acetylglucosen bereits bei milden Reaktionsbedingungen in Ausbeuten von über 90% zu Aroylglucose-Acetaten um.



Als Katalysatoren bewährten sich wiederum BF_3 und sein Diätherat. Als Aglycone wurden u. a. Eugenol, 2,4- und

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen, 30. September 1967. Vorläufige Mitteilung.

¹ W. TREIBS, Azulene als Schrittmacher neuer elektrophiler Reaktionen, *Chemiker-Ztg.* 90 (1966) 691.

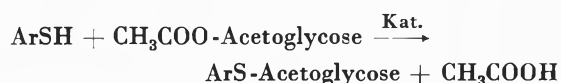
² W. TREIBS, *Naturwiss.* 49 (1962) 85, *Liebigs Ann. Chem.* 667 (1963) 141.

³ W. TREIBS, *Naturwiss.* 52 (1965) 496.

3,5-Dimethylphenol sowie β -Naphthol, als Glycoseacetate Pentacetylglucose und -galactose sowie Octaacetyl-lactose eingesetzt. Bei letzterer fand unter den milden Reaktionsbedingungen keine Spaltung der Disaccharidbindung statt.

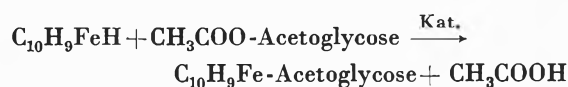
Aliphatische und zyklische *Alkohole* setzten sich wesentlich schwieriger und mit geringeren Ausbeuten mit Pentaacetylglucosen und Octaacetylbiosen um als Phenole. Aus Menthol und Glucosepentaacetat konnte zwar mit BF_3 -Diätherat das kristallisierte Menthylglycosid-tetraacetat erhalten werden. In vielen anderen Fällen traten aber, wohl infolge der notwendigerweise verschärften Bedingungen, ungeklärte Nebenreaktionen auf.

Thiole reagierten mit Acetylglucosen der Mono- und Disaccharidreihe unter dem Einfluß der Katalysatoren, ebenso leicht und mit gleichguten Ausbeuten wie Phenole, zu Thioglycosid-acetaten.



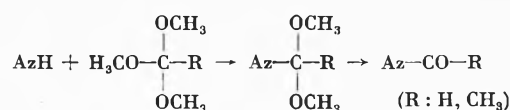
Auch hier bewährten sich wieder in erster Linie BF_3 und sein Diätherat als Katalysatoren. So wurde aus Phenylmercaptan und Pentaacetylglucose bzw. -galactose das schön kristallisierte Glucosyl- bzw. Galactosyl-phenylmercaptan-tetraacetat, mit Octaacetyl-lactose, ohne partielle Spaltung, das Lactosyl-phenylmercaptan-heptaacetat erhalten.

Ferrocen setzte sich mit Glucose und Galactosepentaacetat erheblich schwieriger als die Azulene unter der katalytischen Wirkung von BF_3 oder SnCl_4 um. Erst beim Erhitzen erfolgte, kenntlich an Blaufärbung, Umsetzung. Trotz wiederholter chromatographischer Reinigung des braungelben Reaktionsprodukts konnte bisher der theoretische Eisengehalt des Glycosylferrocen-tetraacetats nicht ganz erreicht werden.



Auch die Umsetzung einiger Heterozyklen mit Acetylglucosen wird auf die gleiche Art katalysiert, doch sind diese Versuche noch in Bearbeitung.

Unter den Nebenergebnissen unserer Arbeiten sei eine einfache Synthese von *Azulenaldehyden* und *-ketonen*⁴ beschrieben. Azulene lassen sich ebenso wie mit Acetylglucosen, also Aldehyd-diacetalestern, auch mit der nächsthöheren Oxydationsstufe, den Orthoestern, in erster Linie den Orthoameisensäureestern, mit Hilfe von Friedel-Crafts-Katalysatoren umsetzen, wobei sich wieder das BF_3 -Diätherat am besten bewährte. Zwischen beiden Reaktionspartnern findet unter Austritt eines Mols Alkohol Kondensation zum Azulenaldehyd-dialkylacetal statt, das nach unsern früheren Untersuchungen äußerst unbeständig ist und im sauren Milieu spontan in den Azulenaldehyd und Alkohol gespalten wird. Auf diese Art wurden Azulen-1-aldehyd und die 3-Aldehyde des Guaj-, Isoguaj-, Vetivazulen, sowie des 1-Isopropyl-5-methyl-azulens (Chemiewerk Homburg) dargestellt. Mit Orthoessigestern reagierten Azulen und Guajazulen auf die gleiche Art zu Azulenmethylketonen, aber schwieriger und in schlechteren Ausbeuten.



Die beschriebenen Darstellungen von Azulenaldehyden aus Azulen mittels Orthoameisensäureestern und Katalysatoren sind präparativ einfach und ebenso ergiebig wie die Synthesen der gleichen Derivate nach VILSMEIER, die von W. TREIBS, H. J. NEUPERT und J. HIEBSCH⁵ und fast gleichzeitig von K. HAFNER und C. BERNHARD⁶ mitgeteilt wurden.

Die vorgetragenen Arbeitsergebnisse wurden durch die Unterstützung des «Fonds der Chemischen Industrie» Düsseldorf und des «Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg» ermöglicht. Ihnen sprechen wir unsern herzlichen Dank aus. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

W. TREIBS

Bergstraße 33, D-69 Heidelberg

⁴ W. TREIBS, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

⁵ W. TREIBS und H. J. NEUPERT, *Chem. Ber.* 92 (1959) 141.

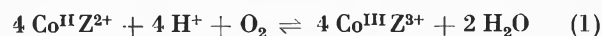
⁶ K. HAFNER und C. BERNHARD, *Angew. Chem.* 69 (1957) 533.

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVIII¹ Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt (II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff*

Summary

Cobalt(II)-amine complexes in aqueous solution form binuclear O_2 adducts. The reaction is in a certain pH-range completely reversible. At low pH rapid irreversible oxidation takes place. Binding strength of O_2 strongly depends on the ligands attached to cobalt(II). The structure of the O_2 -complexes formed with ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine are discussed.

Die thermodynamischen Verhältnisse der Autoxydationsreaktion (1) sind wesentlich von der Natur des Liganden Z abhängig.



¹ XVII: A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30. September 1967 in Schaffhausen.

Ist $Z = \text{H}_2\text{O}$, so findet keine Autoxydation der Kobalt(II)-Partikel statt, da das Redoxpaar $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ mit +1,8 Volt ein erheblich höheres Normalpotential als molekularer Sauerstoff besitzt. Wenn aber Z ein Amin darstellt, so ist im allgemeinen die thermodynamische Gleichgewichtslage von (1) stark auf die rechte Seite verschoben². Die Geschwindigkeit der Reaktion ist jedoch gering, und je nach der Struktur von Z treten Zwischenprodukte unterschiedlicher Stabilität auf. Im Hinblick auf die Bedeutung von Kobalt(II)-Partikeln als Katalysatoren bei der Autoxydation organischer Stoffe³ haben wir es unternommen, den Mechanismus der Reaktion (1) und die sich hierbei bildenden Primärprodukte näher zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Studien Polyamine, wie Äthylendiamin (EN), Diäthylentriamin (DIEN) und Triäthylentetramin (TRIEN), die mit Co^{2+} bei $\text{pH} \geq 8$ in wäßriger Lösung stabile Chelate zu bilden vermögen. Wird in diese Lösungen Luft eingeleitet, so bilden sich innerhalb von Minuten spektrophotometrisch charakterisierbare Partikeln, die nicht mit den Endprodukten von (1) identisch sind. Im Falle von TRIEN ist in 10^{-3}M Lösungen oberhalb $\text{pH} 7$ die Chelatbildung im Sinne von (2)

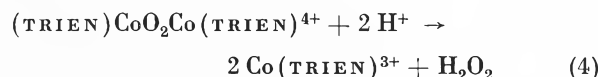


vollständig, wobei eine der Protonierung im betreffenden Milieu entsprechende Anzahl von H^+ freigesetzt werden und TRIEN vier Koordinationsstellen des Metallions besetzt. Bei Abwesenheit von O_2 ist die Absorption der Partikel $\text{Co}(\text{TRIEN})^{2+}$ im sichtbaren Teil des Spektrums mit molaren Extinktionswerten < 50 äußerst gering. In Gegenwart von O_2 hingegen entstehen intensiv braune Lösungen, deren Spektrum eine ausgeprägte Bande bei 360 nm zeigt und auf eine molare Extinktion (bezogen auf $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$) von $3,3 \cdot 10^3$ deutet (Abb. 1).

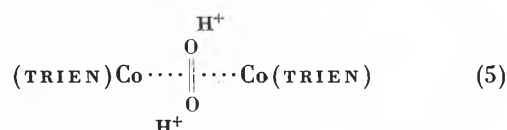
2 bis 3 vollkommen rückgängig machen. Die Geschwindigkeit der Dissoziation ist pH -abhängig und liegt in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Bei einer pH -Erhöhung entsteht wieder die gleiche Absorptionsbande, d. h. (3)



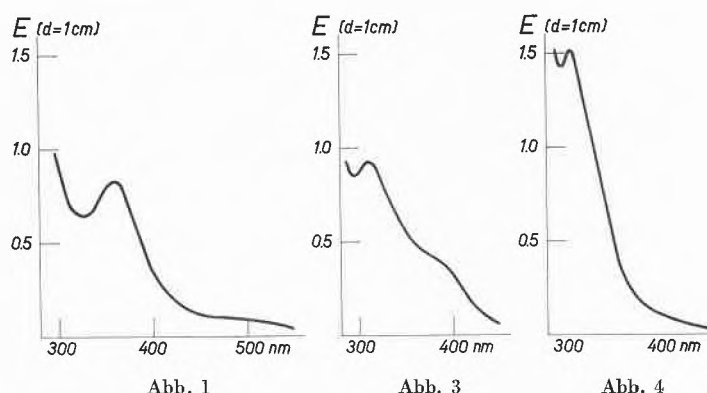
ist ein reversibles Gleichgewicht⁴. Eine irreversible Oxydation im Sinne von (4)



tritt erst nach Tagen auf. Beim Ansäuern auf pH -Werte gegen 0 hingegen verläuft Reaktion (4), wie spektrophotometrisch durch Vergleich mit authentischem $\text{Co}(\text{TRIEN})\text{Cl}_3$ gezeigt werden kann, rasch. Die Tatsache, daß bei sehr hoher $[\text{H}^+]$ Oxydation (4) vor Dissoziation (3) bevorzugt ist, wird verständlich, wenn man in stark saurer Lösung eine Protonierung nach Formel (5)



annimmt⁵, die die Bildung von H_2O_2 fördern muß. In Übereinstimmung mit der relativ langsamen Dissoziation von $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ in schwach saurer Lösung findet in Gegenwart von starken Komplexbildnern wie EDTA nur äußerst langsamer Ligandenaustausch statt, d. h. der Kobalt(II)- O_2 -Komplex ist substitutionisiert ähnlich wie Kobalt(III)-Chelate. Zum Beweis der binuklearen Zusammensetzung des O_2 -Komplexes haben wir die folgenden Versuche durchgeführt:



Absorptionsspektren von binuklearen Kobalt(II)-Sauerstoffkomplexen. $[\text{Co}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$.

Abb. 1: mit 2 Äquivalenten Triäthylentetramin (TRIEN), $\text{pH} 7,5$, Abb. 3: mit 2 Äquivalenten Diäthylentriamin (DIEN), $\text{pH} 9,5$, Abb. 4: mit je 2 Äquivalenten Diäthylentriamin (DIEN) und Äthylendiamin (EN), $\text{pH} 9,5$

Die Reaktion, die, wie weiter unten belegt wird, mit (3) zu formulieren ist, läßt sich durch Ansäuern auf pH

² Das Normalpotential von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ beträgt +0,1 Volt.

³ Vgl. S. FALLAB, *Angew. Chem.* 79 (1967) 500.

⁴ Zur Bildung von $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ findet sich in der Literatur bisher nur eine kurze Notiz von S.G. ABRAHAMSON, *Diss. Abstr.* 25 (1965) 4950. Der Autor stellt fest, daß das Reaktionsprodukt diamagnetisch ist.

⁵ Die räumliche Position der O_2 -Molekel ist noch nicht abgeklärt, vgl. E. BAYER und P. SCHRETZMANN, *Structure & Bonding* 2 (1967) 181.

In einer verschlossenen Kuvette werden 7 ml einer $5 \cdot 10^{-7}$ Mol CoSO_4 , 10^{-6} Mol TRIEN und $4 \cdot 10^{-3}$ Mol KCl enthaltenden Lösung unter sorgfältigem Luftausschluß auf einen pH-Wert zwischen 8 und 9 eingestellt, alsdann portionenweise mit luftgesättigtem H_2O ⁶ versetzt und nach jeder Zugabe die Extinktion bei 360 nm gemessen. In Abb. 2 ist E_{360} als Funktion des zugefügten H_2O -Volumens aufgetragen. Es ergibt sich ein deutlicher Titrationsendpunkt bei 1 ml H_2O , was $2.5 \cdot 10^{-7}$ Mol O_2 entspricht. Zur Bestimmung des Metall-Ligand-Verhältnisses untersuchten wir bei verschiedenen pH-Werten das Absorptionsspektrum einer Reihe von luftgesättigten Lösungen, in denen bei konstanter Totalkonzentration $[\text{Co}^{2+}] + [\text{TRIEN}]$ das Verhältnis $[\text{Co}^{2+}]/[\text{TRIEN}]$ variiert wird. Stets ergab sich ein Maximum an Absorption beim Verhältnis $[\text{Co}^{2+}]/[\text{TRIEN}] = 1$.

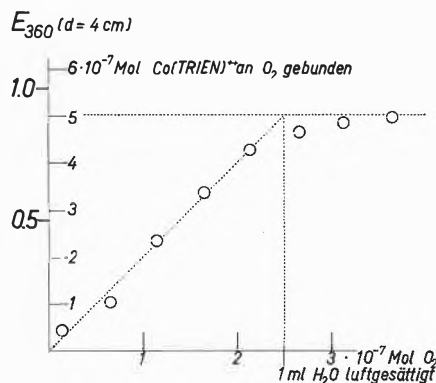


Abb. 2. Kolorimetrische Titration von Triäthylentetramin-kobalt(II) mit luftgesättigtem Wasser

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn anstelle von TRIEN der Ligand EN verwendet wird. Die Reaktionen von $\text{Co}(\text{EN})_2^{2+}$ sind denjenigen von $\text{Co}(\text{TRIEN})_2^{2+}$ weitgehend analog. Entsprechend der geringeren Lösungsstabilität von $\text{Co}(\text{EN})_2^{2+}$ tritt Reaktion (6) erst bei etwas höherem pH oder bei größerer Ligandenkonzentration ein. Auch (6) ist reversibel, und die irreversible Oxydation analog (4) ist sehr langsam. Die binukleare



Zusammensetzung des O_2 -Adduktes läßt sich ebenfalls durch die oben beschriebene Titration mit luftgesättigtem H_2O beweisen. Bemerkenswerterweise ist das Spektrum von $(\text{EN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{EN})_2^{4+}$ demjenigen von $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ äußerst ähnlich.

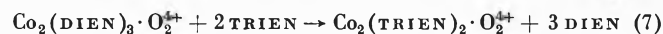
Wie früher gezeigt wurde⁷, ist die Fähigkeit, in Lösung O_2 meßbar zu binden, auf solche Kobalt(II)-Chelate beschränkt, in denen sich mindestens drei N-Ligandatome an Co^{2+} gebunden finden. So reagieren die Chelate Äthylendiamintetraacetato-Kobalt(II) und Äthylendiamin-N-diacetato-Kobalt(II) nicht mit O_2 . Stabile O_2 -Bindung⁸ beobachteten wir nur dann, wenn sich in der Koordinationssphäre des Co^{2+} mindestens vier N-Ligandatome befinden. In Übereinstimmung mit dieser Regel kamen BAYER und SCHRETZMANN in einer

Untersuchung über das O_2 -Bindungsvermögen von Kobalt(II)-Chelaten mit Imidazolderivaten⁹ zum Resultat, daß zwei Imidazolringe und zwei primäre aliphatische Aminogruppen zur Stabilisierung des binuklearen O_2 -Adduktes notwendig sind.

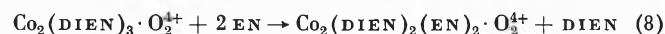
Die Versuche mit dem dreizähligen Komplexbildner DIEN lieferten unerwartete Ergebnisse, die auf eine kompliziertere binukleare Struktur des O_2 -Adduktes deuten:

DIEN reagiert in Lösungen über pH 8 unter Bildung von $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$ und $\text{Co}(\text{DIEN})_3^{2+}$. In Gegenwart von O_2 bilden sich gelbbraune Lösungen, deren Spektrum in Abb. 3 wiedergegeben ist. Bei Variation des Quotienten $[\text{Co}^{2+}]/[\text{DIEN}]$ unter Konstanthaltung der Totalkonzentration durchläuft E_{360} beim Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{DIEN} = 2:3$ ein Maximum. Bei höherer $[\text{DIEN}]$ verschwindet das Ladungs-Transfer-Spektrum vollkommen, da in der unter diesen Bedingungen gebildeten Partikel $\text{Co}(\text{DIEN})_3^{2+}$ alle sechs Koordinationsstellen besetzt sind und so die koordinative Bindung von O_2 inhibiert ist. Die Stabilität des O_2 -Adduktes, dem die Formel $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ zugeschrieben werden muß, ist sehr viel geringer als von $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ oder $\text{Co}_2(\text{EN})_4 \cdot \text{O}_2^{4+}$. Einleiten von N_2 bewirkt Dissoziation des Komplexes unter Freisetzung von O_2 . Andererseits ist im Vergleich zu $[\text{Co}(\text{TRIEN})]_2\text{O}_2^{4+}$ und $[\text{Co}(\text{EN})_2]_2\text{O}_2^{4+}$ die irreversible Oxydation zum entsprechenden Kobalt(III)-Chelat rascher¹⁰.

Die Koordinationssphäre von $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ ist im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ substitutionslabiler. Mit TRIEN findet innerhalb von Minuten ein vollständiger Ligandenaustausch nach (7) statt. Bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$

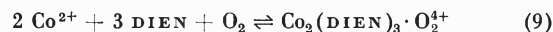


mit EN lassen sich die DIEN-Liganden differenzieren, indem schon bei äquivalenter $[\text{EN}]$ unter Bildung eines neuen O_2 -Komplexes (vgl. Spektrum Abb. 4) ein DIEN verdrängt wird (8).



Im so erhaltenen $\text{Co}_2(\text{DIEN})_2(\text{EN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$, dessen stöchiometrische Zusammensetzung nach dem oben beschriebenen Verfahren bewiesen wurde, können jedoch die restlichen beiden DIEN auch bei extrem großer $[\text{EN}]$ nicht zur Dissoziation gebracht werden.

Ebenso ist im Vergleich zu $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ und $(\text{EN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{EN})_2^{4+}$ die O_2 -Molekel in $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ sehr viel labiler gebunden und läßt sich durch Einleiten von N_2 vertreiben. Die Bildungsreaktion (9) ist dementsprechend unter normalem O_2 -Druck nur unvollständig, und die oben beschrie-



bene Titration und Bestimmung des gebundenen O_2 läßt sich daher bei $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ nicht durchführen.

Aus den vorliegenden Versuchen lassen sich in bezug auf die Koordinationsfähigkeit der O_2 -Molekel und die Struktur der in Lösung reversibel gebildeten O_2 -Komplexe die folgenden Aussagen machen:

⁸ Stabil in dem Sinne, daß die oxygenierte Partikel in Lösung längere Zeit haltbar ist, ohne irreversibel zum Kobalt(III)-Chelat oxydiert zu werden.

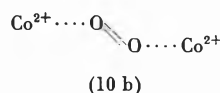
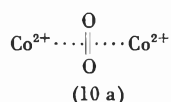
⁹ l. c.⁵

¹⁰ Über die Kinetik dieser Folgereaktion wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet.

⁶ $[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ M.

⁷ Ö. BEKAROGLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

1. Durch den Nachweis der Partikel $(\text{DIEN})(\text{EN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})(\text{EN})^{4+}$ in Lösung ist belegt, daß O_2 sich koordinativ an Co^{2+} bindet, wobei nur eine Koordinationsstelle besetzt wird.
2. Versuche mit Lösungen, in denen Kobalt(II)-Chelate mit vollständiger oktaedrischer Besetzung, wie $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{DIEN})(\text{IDE})^{11}$ und $\text{Co}(\text{IDE})_2^{2+}$, vorliegen, beweisen, daß O_2 nur in der inneren Koordinationsosphäre von Co^{2+} gebunden werden kann.
3. O_2 besitzt eine ausgesprochene Tendenz zur gleichzeitigen Bindung an zwei Metallzentren, wobei notwendigerweise eine Brückenstruktur (10a) oder (10b) ausgebildet werden muß¹².

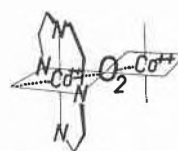


4. Die Konfiguration von $\text{Co}_2(\text{TRIE N})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ und $\text{Co}_2(\text{EN})_4 \cdot \text{O}_2^{4+}$ ist im einzelnen nicht bekannt, vgl.

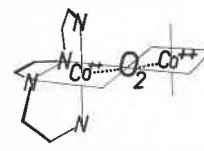
¹¹ IDE = Iminodiessigsäure.

¹² Eine an $[(\text{NH}_3)_6\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_4$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (N.G. VANNERBERG und C. BROSSET, *Acta Cryst.* 16 [1963] 247) bestätigt die räumliche Anordnung (10b), womit aber kein Beweis für die Struktur in Lösung erbracht ist. (10a) wurde aufgrund theoretischer Erwägungen von A.A. VLCEK, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1137, vorgeschlagen.

(11a) und (11b). Aus bindungstheoretischen Erwägungen heraus wäre (11a) vorzuziehen.

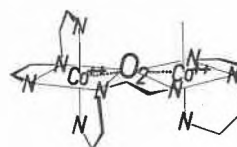


(11 a)



(11 b)

5. Für $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ kommt aufgrund der oben beschriebenen Austauschversuche nur eine Brückenstruktur von der Art (12) in Frage.



(12)

Fräulein ESTHER THOMMEN sei an dieser Stelle für gewissenhafte Durchführung der spektrophotometrischen Versuche gedankt. Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 3525) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons*

Summary

By addition of a strong base it is often possible to decompose the antimony(III) complexes dissolved in water under formation of oversaturated solutions of mononuclear antimony(III) hydroxide. A method for the investigation of the complex formation of the antimony(III) ion based on this fact is developed and applied to systems containing the following ligands: ethylenediaminetetraacetate ion, 1,2-diaminocyclohexanetetraacetate ion, diethylenetriaminepentaacetate ion, tartrate ion and dithiotartrate ion.

Bei der Untersuchung der Koordinationstendenz von Liganden mittels Gleichgewichtsmessungen wurden bisher fast ausschließlich die niedrig geladenen d^0 -Ionen (Erdalkalitionen) und die Übergangsmetallionen der 3d-Reihe eingesetzt. Der Grund liegt darin, daß die Untersuchungen dieser Metallionen weder durch Hydrolyse noch durch langsame Komplexbildung erschwert werden. Ausnahmen in der Übergangsreihe 3d machen in dieser Beziehung Cr(III) und Co(III). Im Falle des dreiwertigen Antimons sind die quantitativen Untersuchungen besonders erschwert, weil man nicht vom einfachen, solvatisierten Ion Sb^{3+} ausgehen kann. Dieses scheint nicht

einmal in konzentrierter Perchlorsäure zu existieren, denn aus solchen Lösungen entsteht das Antimonylperchlorat SbOClO_4^1 , so daß selbst diese stark sauren Lösungen wahrscheinlich die solvatisierte Partikel SbO^+ enthält. Die Komplexbildung des dreiwertigen Antimons in absolutem Methanol war das Thema einer ETH-Dissertation² unter der Leitung von Professor SCHWARZENBACH. Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons sind wohl bekannt und finden oft Anwendung in der Chemotherapie, aber sie wurden bis heute recht wenig untersucht. Aus kombinierten Löslichkeits- und pH-Messungen haben PANI und Mitarbeiter³ die Komplexe der Anionen einiger Polycarbonsäuren untersucht. Es handelt sich dabei um sehr schwache Assoziate. Die zufällige Beobachtung, daß aus Antimon(III)-Komplexen durch Alkalizugabe leicht übersättigte klare Lösungen am monomolekularen Antimonhydroxid entstehen, hat unser Interesse für die Komplexe dieses Kations geweckt. Eine genauere Untersuchung zeigte, daß

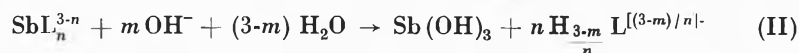
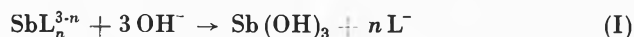
¹ G. JANDER und H. J. HARTMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 339 (1965) 239.

² J. SERRALLACH, Diss. ETH Nr. 3713, Litoclub, Barcelona 1966.

³ B. C. MOHANTI und S. PANI, *J. Ind. Chem. Soc.* 31 (1954) 588, 593; G. PATRA und S. PANI, *idem* 32 (1955) 161; K. C. SAMANTORA, D. V. RAMAN RAO und S. PANI, *idem* 32 (1955) 165; R. DAS und S. PANI, *idem* 32 (1955) 537; CH. B. NANDA und S. PANI, *idem* 33 (1956) 34.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30. September 1967 in Schaffhausen. Vorläufige Mitteilung.

oft die Gleichgewichtskonstanten von (I) oder (II) aus pH-Messungen ermittelt werden können.



für $m < 3$ und $(3-m)/n$ ganzzahlig

Die maximale Konzentration von monomolekularem Antimon(III)hydroxid der übersättigten Lösungen betrug etwa 1 bis 2 mM/l, d. h. sie ist 50- bis 100 mal größer als in äquilibrierten Lösungen. Für die Untersuchung der Komplexbildung wird hier anstelle der sonst üblichen Anlagerung von Liganden an Metallaquoionen die Konkurrenzreaktion mit dem Hydroxid studiert. Man kann zuerst anhand eines Beispiels zeigen, daß die gemachte Annahme, d. h. daß die Gleichgewichte (I) und (II) bei der Hydrolyse von Komplexionen gelten. Die Titrationskurven eines Gemisches von Komplexion II H_4EDTA und Antimon(III)oxid mit äquimolaren Mengen des Liganden und des Metallions liefert die Kurve *a* der Abb. 1.

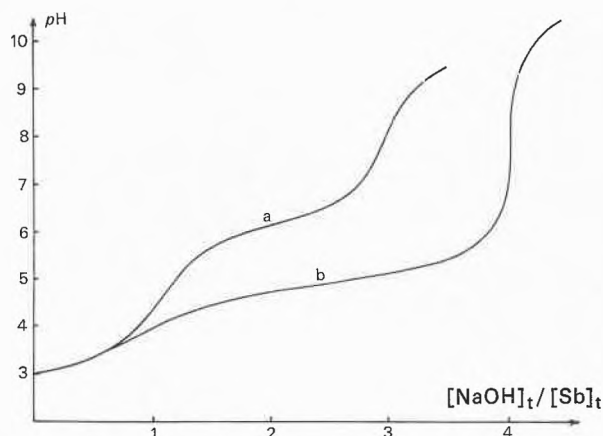


Abb. 1. Titrationskurven von $\{\text{H[SbEDTA]}\}$. a) allein, b) in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Ca^{2+}

Der erste Teil der Kurve bis Neutralisationsgrad 1 entspricht der Neutralisation der Wasserstoffionen, die nach Reaktion (A) beim Zusammenmischen der Komplexpartner freiwerden.

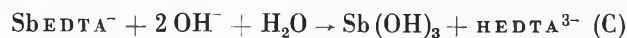


Die pH-Messungen zeigen, daß dabei keine Hydrogenkomplexe gebildet werden. Zwischen Neutralisationsgrad 1 und 3 werden noch zwei Protonen pro Sb neutralisiert oder zwei Hydroxylionen pro Sb angelagert. Dies kann aber nicht nach Reaktion (B) geschehen, wie von anderen Autoren⁴ postuliert wurde, weil ja dann die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Neutralisationskurven nicht erklärlich wäre.



⁴ T. R. BHAT und R. K. IYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 335 (1965) 331.

Alle erhaltenen Kurven lassen sich genau wiedergeben, wenn man die Reaktion (C) annimmt.



Der endgültige Beweis, daß Reaktion C stattfindet, lieferten die Resultate der alkalimetrischen Titrations des Komplexions SbEDTA^- in Anwesenheit von Calcium. Es ist nämlich zu erwarten, daß das nach C freigesetzte Anion mit dem anwesenden Kation durch Bildung von Komplexionen nach (D) belegt wird.



Der Verlauf der Kurve wird deshalb anders aussehen als für die Lösungen ohne Calcium-Ion (siehe Kurve *b* der Abb. 1). Die Auswertung der Kurvenpunkte ergibt für die Komplexkonstante des Calcium-EDTA-Ions einen Wert, der in guter Übereinstimmung mit den bekannten, aus andern Methoden ermittelten Daten ist. Die Messungen wurden noch mit zwei andern Polyaminocarbonsäuren, die 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und die Diäthylentriaminpentaessigsäure (siehe Tabelle 1) vorgenommen, was zu ähnlichen Resultaten führte, d. h. in beiden Fällen entsteht ein 1:1-Komplex ML, der durch Laugenzugabe bei pH-Werten zwischen 6 und 8 in $\text{Sb}(\text{OH})_3$ übergeführt wird. Die Bildungskonstanten der Calciumkomplexe wurden in analoger Weise wie mit EDTA ermittelt und stimmen mit den bekannten Literaturdaten überein. Die Tatsache, daß die Komplexe mit Polyaminocarboxylaten leicht in Antimonhydroxid übergehen, zeigt, daß sie nur in einem sehr begrenzten pH-Gebiet existenzfähig sind. Das Anion der Nitrilotriessigsäure bildet auch Komplexe, die aber schon unterhalb pH 3 zersetzt werden.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten aus den Titrations einiger Sb-Komplexe, gültig bei 20° und einer Ionenstärke $\mu = 0,1$.

	EDTA	CDTA	DTPA
$\log \frac{[\text{Sb}(\text{OH})_3][\text{H}]}{[\text{SbL}][\text{OH}]^3}$	12,46	11,24	9,82
$\log \frac{[\text{CaL}]}{[\text{Ca}][\text{L}]}$	10,85	13,15	10,84
idem	Lit. 10,7 ⁵	13,1 ⁵	10,89 ⁶

Die Ladungen der Teilchen wurden einfachheitshalber weggelassen

⁵ G. SCHWARZENBACH, R. GUT und G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

⁶ G. ANDEREGG, P. NÄGELI, F. MÜLLER und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 827.

Daß die Weinsäure durch Protonenabgabe Komplexe mit dem dreiwertigen Antimon bildet, ist seit langem bekannt⁷. Die Gleichgewichtsmessungen zeigen eindeutig, daß in diesem Falle der gebildete Komplex eine Ligandmolekel pro Antimon enthält und für dessen Bildung aus Antimon(III)-chlorid 4 Mole starker Base pro Ligand nötig sind. Deshalb wird die Weinsäure als eine 4protonige Säure H_4L und der Komplex als SbL^- formuliert. Die andere Alternative, den Komplex als ein Antimonylkomplex $SbOH_2L$ aufzufassen, wie dies oft früher der Fall war, ist sicher unrichtig, denn die Liganden, die nur zwei Carboxylate enthalten, bilden sehr schwache Komplexe. Die in Abb. 2 dargestellte Titrationskurve 1 zeigt,

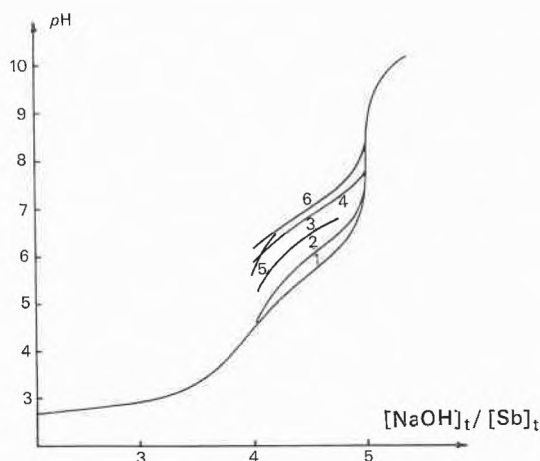
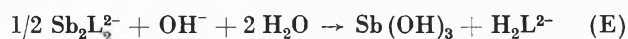


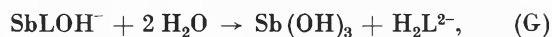
Abb. 2. Titrationskurven von D-Weinsäure in Anwesenheit von Sb^{3+}

	$[Sb]_t$	$[L]_t$
1.	0,0005 M	0,0005 M
2.	0,001 M	0,001 M
3.	0,002 M	0,002 M
4.	0,001 M	0,005 M
5.	0,01 M	0,01 M
6.	0,001 M	0,01 M

daß die sogenannte Brechweinsäure⁸ der Zusammensetzung $HSbL$ eine starke Säure ist. Zudem ist ersichtlich, daß der Komplex SbL^- noch ein Mol starker Base durch Bildung eines Hydroxokomplexes $SbLOH^{2-}$ oder eines Gemisches von Antimonhydroxid und Tartrat-Ion H_2L^{2-} verbraucht. Die numerische Auswertung der Meßresultate zeigt, daß beide Prozesse (E) und (F) anzunehmen sind.



Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten von (E) und (F) erhält man diejenige der Reaktion (G):

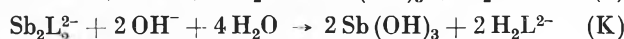
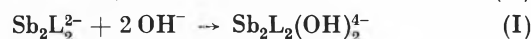


$$K = [Sb(OH)_3][H_2L]/[SbLOH] = 10^{-2}$$

⁷ Gmelins Handbuch, 8. Auflage, System-Nr. 18 (A und B).

⁸ H. REIHLEN und E. HEZEL, *Ann. Chem.* 487 (1931) 213.

aus welcher ersichtlich ist, daß meßbare Mengen des Hydroxokomplexes $SbLOH^{2-}$ nur in Anwesenheit überschüssiger Weinsäure gebildet werden können. Entgegen den früheren widersprechenden Literaturangaben scheint es, daß der Antimonkomplex SbL^- dimer ist. Zu diesem Resultat gelangt man durch eine mathematische Analyse aller möglichen Prozesse für die Meßpunkte zwischen Neutralisationsgrad 4 und 5. Man kann auch für die verschiedenen Prozesse (H), (I), (J) und (K) berechneten mit den experimentellen Titrationskurven vergleichen.



Nur die Reaktionen (H) und (K) kommen für die Titrationskurven in Frage. (H) und (I) andererseits können als maßgebende Gleichgewichte nicht angenommen werden, weil sie die erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der Titrationskurven nicht erklären lassen. Es scheint deshalb, daß die Reaktion (K) am besten die experimentellen Daten wiedergibt. Eigene kryoskopische Messungen stehen mit diesem Befund, d.h. daß der Komplex dimer vorliegt, in Übereinstimmung. Allerdings wurden diese Ergebnisse mit 10^{-2} M $Na_2[Sb_2L_2]$ -Lösungen erhalten. Alle diese Angaben wurden mit der rechtsdrehenden Weinsäure erhalten. Aus den wenigen Messungen mit der linksdrehenden Weinsäure ist aber ersichtlich, daß die entsprechenden Komplexe sich identisch verhalten wie diejenigen der *d*-Form. Da die Komplexe nur in Anwesenheit von überschüssigem Ligand stabil sind, läßt sich eine kleinere Stabilität für die Mesoform voraussagen. Die Kristallstruktur von verschiedenen Antimon(III)-tartratsalzen wurde in den letzten Jahren von KIOSSE, GOLOVASTIKOV und BELOV⁹ eingehend untersucht. Es zeigte sich dabei, daß das kristalline *d,l*- und *d*-Ammoniumtartrat dimere Komplexionen $Sb_2L_2^{2-}$ enthält, in welchen das Antimon(III)-Ion mit vier Sauerstoffatomen koordiniert ist. Ein Sauerstoffatom von einer Carboxylat- und ein solches der benachbarten alkoholischen Gruppe beider Ligandmolekeln sind mit dem gleichen Metallion koordiniert. Das Rubidium-, das Kalium- und das Ammoniumsalz der *d*-Form sind isomorph. Von den entsprechenden Salzen der *d,l*-Form hat nur das Kaliumsalz verschiedene Dimensionen der Elementarzelle. Es liegt davon keine vollständige Analyse vor. GRDENIĆ und KAMENAR¹⁰ postulieren, daß in diesem Salz monomere Komplexionen vorliegen, in welchen das Antimon mit vier Sauer-

⁹ G. A. KIOSSE, N. I. GOLOVASTIKOV und N. V. BELOV, *Soviet Physics-Crystallography* (englische Auflage) 9 (1964) 321, und *Soviet Physics-Doklady* 9 (1964) 198; G. A. KIOSSE und N. I. GOLOVASTIKOV, *Acta Cryst.* 21 (1966) A 144.

¹⁰ D. GRDENIĆ und B. KAMENAR, *Acta Cryst.* 16 (1963) A 40, und 19 (1965) 197.

stoffatomen koordiniert ist (drei vom Tartrat-Ion und das vierte von einer Wassermolekel). Wesentlich stabiler sind die Komplexe von schwefelhaltigen Liganden, wie z. B. vom Anion der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure. Die Untersuchung der Gleichgewichte mit der Mesoform dieser Säure zeigt, daß der Komplex dimer vorliegt und durch Laugenzugabe in SbLOH^- übergeht. Im Gegensatz zu den Tartratokomplexen liegt das Gleichgewicht zwischen Hydroxokomplex, Antimonhydroxid und diprotoniertem Liganden H_2L^{2-} viel mehr auf der Seite des Hydroxokomplexes:

$$\begin{aligned} [\text{Sb}(\text{OH})_3] [\text{H}_2\text{L}]/[\text{SbLOH}] &= 10^{-2} \\ &\quad (\text{mit } \text{H}_4\text{L} = \text{D-Weinsäure}) \\ &= 10^{-9,5} \\ &\quad (\text{mit } \text{H}_4\text{L} = \text{meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure}) \end{aligned}$$

und die Hydrolyse des Komplexions SbLOH^{2-} tritt erst bei höheren pH-Werten ein. Zum besseren Verständnis der Resultate können graphische Darstellungen verwendet werden, die beim gegebenen pH die Konzentration des Antimonhydroxids für Lösungen definierter Zusammensetzung ergeben. Wir nehmen an, daß die Lösungen 1 mM/l Antimonylperchlorat und $(1 + n)$ mM/l Komplexbildner enthalten. n bezeichnet die Anzahl Ligandmolekeln pro Antimon im betreffenden Komplexion. Die Konzentration des Antimonhydroxids wird um so kleiner sein, je größer die Komplexbildungstendenz des Liganden ist. Die Kurven, in Abb. 3 wiedergegeben, gelten für die von uns sowie von PANI und Mitarbeitern untersuchten Komplexe. Man erkennt dabei, daß die Komplexe mit Sauerstoff und Stickstoffliganden ähnliche Stabilität aufweisen. Vermutlich ist bei diesen Liganden die

Anzahl Carboxylate und Hydroxogruppen für die Stabilität der Komplexe maßgebend. Die Bindung Stickstoff-Antimon, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, ist sicherlich sehr locker. Eine deutliche Stabilitätszunahme ergibt sich mit dem schwefelhaltigen Liganden.

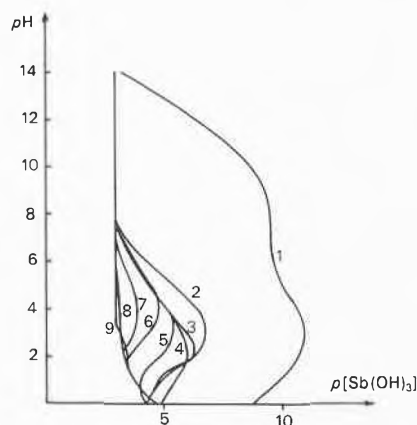


Abb. 3. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Pufferkurven in Anwesenheit folgender Liganden:

1. meso-Dithiotartrat-Ion
2. 1,2-Diaminocyclohexantetraacetat-Ion
3. Äthylendiamintetraacetat-Ion
4. Diäthylentriaminpentaacetat-Ion
5. D-Tartrat-Ion
6. Citrat-Ion
7. Malat-Ion
8. Lactat-Ion
9. Oxalat-Ion

Wir danken der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle, die für den Kauf von reinstem Antimon die nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

G. ANDEREGG und S. MALIK

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides*

Summary

A non-destructive activation analysis method for quantitative determination of silicon in fuels was studied according to the reaction $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$. If vanadium is present the best method consists of irradiating with 14 MeV neutrons. In absence of vanadium reactor irradiation is quite convenient.

L'emploi d'huiles minérales lourdes, appelées aussi fuels, contenant passablement d'impuretés non volatiles nécessite l'introduction d'additifs favorisant la volatilisation. Un de ceux-ci commercialement désigné sous le nom de Péroline, est un produit organo-silicié, contenant 6,6% de silicium.

* Exposé présenté à la Société Suisse de Chimie à Schaffouse le 30 septembre 1967.

C'est au dosage de ce produit dans divers fuels que nous avons consacré ce travail.

Le silicium, chacun le sait, n'est pas un élément facilement dosable; il nécessite généralement une minéralisation suivie d'une fusion ou tout au moins une mise en solution difficile et désagréable à l'aide d'acide fluohydrique. Une méthode spectrophotométrique délicate est ensuite nécessaire pour les petites quantités ou les traces.

Dans le cas qui nous occupe ce mode opératoire ne pouvait même pas être utilisé de par les propriétés mêmes de la Péroline, toute tentative de minéralisation conduisant à la volatilisation du composé recherché.

Seule une méthode non destructive pouvait convenir, telle l'analyse par activation.

La méthode habituelle de dosage du silicium par activation consiste à bombarder ce dernier au moyen de neu-

trons thermiques dans un réacteur nucléaire; on obtient l'isotope Si-31 de 2,6 heures de période. Le principal inconvénient de cette méthode est le comptage de rayons bêta, le Si³¹ n'émettant pas de gamma ce qui implique de nombreuses et fastidieuses corrections, et la nécessité de travailler avec des échantillons plats et minces.

Nous avons choisi une autre possibilité: l'irradiation aux neutrons rapides, c'est-à-dire ayant une énergie supérieure à 1 MeV; il se forme alors de l'Al-28 selon la réaction: $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ qui est un émetteur gamma relativement puissant, 1,80 MeV. Le comptage peut dès lors se faire à l'aide d'un sélecteur d'amplitudes multicanaux.

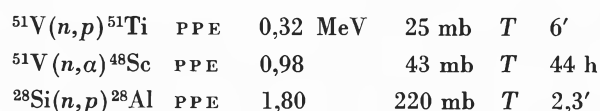
La source de neutrons peut être soit un accélérateur électrostatique fournissant des neutrons de 14 MeV, soit un réacteur nucléaire ayant un flux de neutrons rapides suffisant. Ces deux types d'irradiateurs ne peuvent d'ailleurs être utilisés indifféremment; le choix de l'un ou de l'autre dépendant des éléments traces qui accompagnent le silicium dans le fuel considéré; parmi ces éléments le plus gênant est le vanadium. En effet considérons l'irradiation simultanée de Si et de V dans une pile. Nous formons les deux isotopes suivants d'après les réactions:



la première est induite par les neutrons thermiques, la seconde par les neutrons rapides. Les pics photoélectriques respectifs sont situés à 1,44 et 1,78 MeV; une partie du pic dû au silicium est noyé dans celui du vanadium qui est très sensible, ayant une forte section efficace d'activation (4,5 b), tandis que celle du silicium est très faible (4 mb).

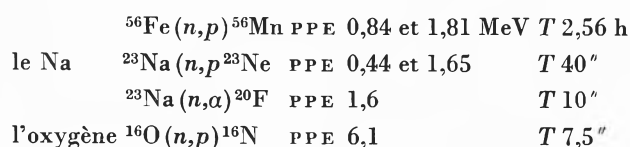
La teneur en vanadium de certains fuels pouvant s'élever jusqu'à plus de 300 p.p.m., tandis que celle du silicium n'est que d'environ 100 p.p.m. le dosage s'avère particulièrement difficile, d'autant plus que les deux périodes sont très proches 3,8 minutes et 2,3 minutes et ne permettent pas de jouer sur la décroissance.

Lorsqu'on utilise des neutrons de 14 MeV l'interférence du vanadium disparaît les réactions respectives étant:



PPE = pic photoélectrique

Cette fois la sensibilité joue en faveur du silicium ainsi que la différence d'énergie entre ^{28}Al , ^{51}Ti et ^{48}Sc . D'autres éléments pourraient gêner tels le Fe qui donne selon



Mais dans les quatre cas en jouant sur les durées d'activation et de décroissance, il est possible de se débarrasser de ces activités parasites.

Cette étude théorique nous ayant démontré la possibilité d'effectuer l'analyse, nous avons passé à la partie pratique. Nous disposons à cet effet d'un fuel contenant des traces de silicium, environ 6 p.p.m. et une certaine quantité de ce même fuel mais dont la teneur en silicium nous était inconnue. Les échantillons ont été préparés dans nos laboratoires, tandis que les irradiations ont eu lieu à Grenoble au moyen de l'installation de démonstration de la Société Samès dont le flux était d'environ $5 \cdot 10^{+8} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$. Les résultats obtenus ont été les suivants:

Echantillons	Si trouvé (p.p.m.)	Si introduit (p.p.m.)	Erreur %
A	153,1	155,0	— 1,22
B	272,0	269,2	+ 1,04
C	139,9	139,0	+ 0,65
1	12		
2	6		
3	156,8		

Précision du dosage $\pm 5\%$ calculée à partir des étalons. Ces valeurs sont entachées d'une erreur beaucoup plus grande que $\pm 5\%$ du fait du faible nombre d'impulsions sur le pic. Il ne faut considérer que l'ordre de grandeur de ces résultats.

Temps d'analyse et de dépouillement pour les manipulations y compris les témoins: 1 heure et demi.

En l'absence de vanadium nous avons vu que l'irradiation pouvait parfaitement se faire en réacteur. Disposant d'un fuel contenant moins de 0,5 p.p.m. de vanadium et pratiquement pas de silicium nous avons procédé comme suit:

A une partie du fuel nous avons ajouté de la Pérolène et du benzène, tandis qu'à l'autre partie nous n'ajoutons que des quantités différentes d'additif. La première série servit de témoins, tandis que la seconde jouait le rôle d'échantillons à teneurs inconnues.

L'irradiation simultanée d'un échantillon et d'un témoin puis le comptage successif de l'un et de l'autre au moyen d'un analyseur multicanaux permettait la détermination quantitative de la teneur de l'échantillon.

Remarquons en passant que le benzène ne sert à rien d'autre qu'à compléter au volume nécessaire, la quantité de fuel à disposition étant assez faible.

Les résultats obtenus étaient systématiquement trop faibles de 15%; après bien des recherches nous avons pu prouver que cette erreur était due à l'évaporation du benzène entre le moment où la solution de base avait été préparée et le moment où les témoins ont été irradiés. Cette solution était contenue dans une bouteille en polyéthylène de type courant.

Les résultats définitifs sont donnés ci-après:

Echantillons	Si introduit (p.p.m.)	Si trouvé (p.p.m.)	Erreur %
AX ₁	—	2,9	—
AX ₂	173,4	152,1	— 12,3
AX ₃	435,9	469,1	+ 7,6
AX ₄	695,5	681,4	— 2,0
AX ₅	29,2	29,0	— 0,7
AX ₆	75,3	75,4	+ 0,1

La précision du dosage calculée sur les étalons est de $\pm 8\%$.

Le temps nécessaire à l'analyse et au dépouillement des résultats est d'environ 2 h. Parallèlement à ces essais nous avons tenté de diminuer l'influence du vanadium en enrobant les porte-échantillons d'une feuille de cadmium destinée à absorber les neutrons thermiques. Le résultat n'a pas été celui que nous attendions, la teneur en vanadium étant trop élevée son influence se faisait encore trop fortement sentir sur le pic dû à l'aluminium-28. Même une décomposition des spectres par la méthode des moindres carrés au moyen d'un ordinateur n'a pu

en venir à bout. La seule méthode dans ce cas est bel et bien l'irradiation aux neutrons de 14 MeV.

Ces irradiations ont été effectuées au Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble qui dispose d'un réacteur plus puissant que le notre; le flux de neutrons rapides s'élève à environ $3 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ tandis que celui du réacteur de notre Université n'est que d'environ $5 \cdot 10^{10} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$. Dans ces conditions la limite de dosage du silicium se situe entre 0,6 et 1 mg suivant les conditions d'irradiations.

Les résultats montrent donc qu'il est relativement facile de doser le silicium avec une bonne précision, dans des fuels avec ou sans vanadium. La méthode est rapide et non destructive; elle peut s'appliquer avec une égale aisance au dosage du silicium dans d'autres produits organiques.

Une publication plus détaillée sera faite ultérieurement.

R. DANIEL, W. HÆRDI et D. MONNIER

Laboratoire de Chimie Analytique
et de Chimie Minérale de l'Université de Genève

Chronique Chronik Cronaca

100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker feierte anlässlich ihrer Hauptversammlung vom 18. bis 23. September 1967 das 100-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Eine ausführliche Festschrift *100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft*, verfaßt von W. RUSKE, erschien im Verlag Chemie (siehe S. 555 dieser Nummer). Neben einer großen Zahl von Vortragsreihen, aufgeteilt nach Fachgebieten und verschiedenen gesellschaftlichen Anlässen, fand die eigentliche 100-Jahr-Feier am 20. September 1967 in der Berliner Kongreßhalle statt. Im Mittelpunkt dieses Anlasses stand eine meisterhafte Schilderung der Geschichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft durch Prof. Dr. A. BUTENANDT. — Der Vorsitzende der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dr.-Ing. HELLMUT LEY, begrüßte Vertreter der Berliner Behörden und der Wissenschaft und eine stattliche Zahl ausländischer Delegationen. Der Schweizerische Chemiker-Verband schloß sich der Überreichung einer Glückwunschartikel der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft an. Es wurden verschiedene Ehrungen ausgesprochen und Denkmünzen und Preise überreicht. So erhielt Prof. Dr. V. PRELOG, ETH, Zürich, die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze. Prof. Dr. GEORG WITTIG, Heidelberg, konnte den Otto-Hahn-Preis, diesmal mit DM 100 000,— dotiert, entgegennehmen. — Die chemischen Gesellschaften in West- und Ostdeutschland sind wohl noch durch die Herausgabe des *Chemischen Zentralblattes* miteinander verbunden. Vertreter aus der Sowjetzone, selbst die Preisträger, fehlten aber an der Feier.

Ehrungen

Der Nobelpreis für Chemie für das Jahr 1967 ist drei Forschern verliehen worden. Die Hälfte des Preises erhielt Professor MANFRED EIGEN, Direktor der Abteilung für chemische Kinetik am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen. Die andere Hälfte des Preises teilen die beiden Engländer GEORGE PORTER von der Royal Institution in London und RONALD NORRISH von der Universität Cambridge.

Die drei Wissenschaftler erhielten den Preis für die Untersuchung extrem schnell verlaufender chemischer Reaktionen mittels Störung des molekularen Gleichgewichtszustandes durch Einwirkung sehr kurzfristiger Energiestöße.

Der Nobelpreis für Physik 1967 ist dem amerikanischen Forscher Professor HANS A. BETHE von der Cornell-Universität in Ithaca (New York, USA) verliehen worden für seine Beiträge zur Theorie der nuklearen Reaktionen, insbesondere seine Entdeckungen zur Energieproduktion im Sterninnern.

Paracelsus-Medaille. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft verleiht Professor MANFRED EIGEN, Direktor des Max-Planck-Instituts für Physikalische Chemie in Göttingen und Professor an der Technischen Hochschule Braunschweig, die Paracelsus-Medaille. Diese Medaille stellt die höchste Ehrung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft dar und wird im Abstand von mehreren Jahren in der Regel an ausländische Wissenschaftler verliehen, die sich um die chemische Forschung hervorragende Verdienste erworben haben. Seit 1941 wurde sie nur sechsmal verliehen. Die heute noch lebenden Träger dieser Auszeichnung sind Sir ROBERT ROBINSON, Professor OTTO HAHN und Sir CHRISTOPHER K. INGOLD.

Werner-Preis. Den Werner-Preis für das Jahr 1967 verlieh die Schweizerische Chemische Gesellschaft Dr. FABIAN GERSON, Privatdozent an der ETH in Zürich, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der ESR-Spektroskopie.

Der Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für 1967 wurde Dr. KARL HEUSLER, Woodward-Forschungsinstitut, Basel, für seine Arbeiten über Intramolekulare Radikalreaktionen und seinen Beitrag zur Totalsynthese des Cephalosporin C verliehen.

Weitere Preise der Gesellschaft Deutscher Chemiker. An ihrer Hauptversammlung verlieh die Gesellschaft Deutscher Chemiker außer dem Otto-Hahn-Preis an Professor WITTIG und der A. W.-von-Hofmann-Denkmünze an Professor V. PRELOG, Zürich (siehe oben «100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft»), die A. W.-von-Hofmann-Denkmünze auch Sir LAWRENCE BRAGG, Professor und ehemaliger Direktor der Royal

Institution, London. Ferner erhielt Prof. Dr. ERICH THILO, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin die Liebig-Denkünze und Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, die Emil-Fischer-Medaille.

Nobelpreis für Medizin. Das Nobelkollegium des Königlich-Karolinischen Instituts in Stockholm hat beschlossen, den Nobelpreis 1967 für Medizin und Physiologie den Professoren RAGNAR GRANIT, Schweden, und den beiden Amerikanern HALDAN KEFFER HARDLINE und GEORGE WALD zu verleihen. Die drei Wissenschaftler erhielten den mit 320 000 Schwedenkronen dotierten Preis für ihre Entdeckungen über die primären chemischen und physiologischen retinalen Prozesse des Sehens.

«**Atome für den Frieden**»-Preis. Drei Wissenschaftler aus Frankreich, Kanada und den Vereinigten Staaten werden dieses Jahr mit dem Preis «Atome für den Frieden» ausgezeichnet. Bei den Wissenschaftlern, die sich in den mit 90 000 Dollar dotierten Preis teilen, handelt es sich um BERTRAND L. GOLDSCHMIDT, Direktor der französischen Atomenergiekommission, W. BENNETT LEWIS, Vizepräsident der Atomforschungsorganisation der kanadischen Regierung, und ISIDOR I. RABI, Dozent an der Columbia University, der 1944 den Nobelpreis für Physik erhalten hat.

Universität Bern. PD Dr. M. H. BICKEL, zur Zeit Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut, wurde zum a.o. Professor für Biochemie, speziell biochemische Pharmakologie, befördert.

Universität Lausanne. Der Staatsrat des Kantons Waadt hat zu Lehrbeauftragten ernannt: Dr. HANS MOLL für Methoden der organischen Chemie und Dr. HUGO WYLER für die Chemie der Naturstoffe.

Universität Zürich. Zum Assistenzprofessor für Mathematik wurde Prof. Dr. HEINRICH MATZINGER in Seattle (USA), gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf Beginn des Wintersemesters haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. HANS DUTLER für das Gebiet der Chemie enzymatischer Reaktionen und Dr. sc. nat. PIERRE JUNOD und Dr. sc. nat. HANS JÖRG LEISI, beide für das Gebiet der Physik.

† **Dr. Hans Leemann.** In Arlesheim starb kurz vor Vollendung seines 85. Lebensjahres Dr. Dr. h. c. HANS LEEMANN, Ehrenpräsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG. Seit 1933 stand Dr. LEEMANN als Delegierter des Verwaltungsrates der aktiven Geschäftsleitung der Sandoz AG vor. Von 1952 bis 1963 amtierte er als Präsident des Verwaltungsrates und wurde bei seinem Rücktritt auf den 1. Januar 1964 zum Ehrenpräsidenten ernannt. Während vielen Jahren gehörte der Verstorbene auch dem Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie an. Über seine Firma hinaus hat er eine fruchtbare Tätigkeit entfaltet und sich um die Entwicklung der schweizerischen Chemiewirtschaft verdient gemacht.

† **Sir J. B. Cockcroft,** ehemaliger Direktor des britischen Atomforschungszentrums Harwell (England), Nobelpreisträger für Physik 1951, ist im Alter von 70 Jahren gestorben.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 16. November: Prof. Dr. H. HELLMANN (Forschungsleiter der Chemischen Werke Hüls, Marl, Deutschland), Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen. – 30. November: Prof. Dr. H. PRINZBACH (Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne), Nichtbenzoiden Aromaten. – 14. Dezember: Prof. Dr. R. BRESLOW (Columbia University, New York), Conjugation in Non-Aromatic Systems.

Berner Chemische Gesellschaft. 24. November: Dr. G. SCHETTY (J.R. Geigy AG, Basel), Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff-, Chrom- und Kobalt-Komplexen. – 8. Dezember: Prof. Dr. R. BRESLOW (Columbia University, New York), Conjugation in Non-Aromatic Systems (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für organische Chemie, Freiestraße 3).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 21. November: Prof. Dr. A. HENGLEIN (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin), Untersuchung der Reaktionen freier Radikale und hydratisierter Elektronen durch Pulsradiolyse. – 12. Dezember: Prof. Dr. M. VISCONTINI (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Les tétra-hydroptérines, coenzymes de l'hydroxylation.

Chemische Gesellschaft Zürich. 15. November: Prof. Dr. H.-G. ELIAS (ETH, Zürich), Assoziation von Makromolekülen. – 22. November: Prof. Dr. A. HENGLEIN (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin), Untersuchung der Reaktionen freier Radikale und hydratisierter Elektronen durch Pulsradiolyse. – 13. Dezember: Professor R. BRESLOW (Columbia University, New York), Conjugation in Non-Aromatic Systems.

Société Chimique de Genève. 24. novembre: Dr. HOEGL (Institut Battelle, Genève), Phénomènes de photoconductibilité dans les composés organiques. – 7 décembre: Professor R. BRES-

LOW (Columbia University, New York), Models for Enzymatic Reactions.

Section de chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 23. novembre: A. HENGLEIN (Berlin), The determination of the collision mechanism of chemical reactions by measurement of the distributions of speeds of the reaction products. – 6 décembre: R. BRESLOW (New York), Conjugation in Non-Aromatic Systems.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 16. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München), Internationale Konferenz über die wissenschaftliche Photographie, ein Bericht. – 7. Dezember: CH. RIVA, dipl. Phys. (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Vergleich von Methoden zur Messung der Körnigkeit. – 14. Dezember: H. J. METZ, dipl. Phys. (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Neuere elektronenmikroskopische Untersuchungen über die photographische Entwicklung.

Vorlesungen über Kunststoffe. Die Fachgruppe für höhere Bildungskurse der Sektion Zürich des Schweizerischen Technischen Verbandes führt als Kurs Nr. C1 einen Kurs über Kunststoffe durch mit folgenden Themen: 1. Einführung in die Physik und Chemie der Makromolekularen Verbindungen. 2. Methoden zur Herstellung von Kunststoffen. 3. Umfang und Grenzen der Kunststoffanwendung. 4. Die wichtigsten Einsatzgebiete für synthetische Kunststoffe. 5. Die Zukunftsaussichten für Kunststoffe. 6. Die Rohstoffquellen für die Kunststoffherstellung. 7. Die schweizerische Kunststoffwirtschaft im Spiegel der Weltwirtschaft. Dozent ist Prof. Dr. H. HOPFF, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH. Die Vorlesungen finden jeden Donnerstag abend vom 26. Oktober bis 14. Dezember 1967 und vom 11. Januar bis 14. März 1968, jeweils von 20 bis 22 Uhr im Chemiegebäude der ETH, Universitätsstrasse 6, Zürich, statt. Die Kurskosten für 18 Doppelstunden betragen

Fr. 75.– (Fr. 70.– für Mitglieder der Fachgruppe). Interessenten wenden sich an Herrn A. GRAF, Schuppisstraße 8, 8057 Zürich.

3. *Europäisches Symposium «Lebensmittel – neuzeitliche Entwicklung in der Lebensmittelkonservierung»*. Als 77. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen findet das obengenannte Symposium in Bristol (England) vom 8. bis 10. April 1968 statt. Auskunft erteilt Dr. W. FRITSCH, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main (Deutschland).

Euchem-Konferenz über Stereochemie. Die dritte Europäische Konferenz über Stereochemie findet vom 28. April bis 4. Mai 1968 auf dem Bürgenstock statt. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Interessenten sind gebeten, sich spätestens bis zum 17. Februar 1968 an den Präsidenten der Konferenz, Professor J. SICHER, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Flemingovo n. 2, Praha 6 (Tschechoslowakei), zu wenden.

2. *Internationales Symposium über die Chemie der organischen Siliciumverbindungen*. Dieses Symposium findet an der Faculté des Sciences der Universität Bordeaux vom 2. bis 12. Juli 1968 statt. Die Anmeldeunterlagen sind möglichst bald anzufordern bei Professor J. VALADE, Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (Frankreich).

IUPAC-Symposium «Pharmazeutische Chemie». Vom 22. bis 26. Juli 1968 veranstaltet die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie das 2. Internationale Symposium über Pharmazeutische Chemie. Nähere Auskunft und Unterlagen für eine vorläufige Anmeldung (bis 31. Januar 1968) sind erhältlich beim Sekretariat des 2. IUPAC-Symposiums «Pharmaceutical Chemistry», Hittorfstraße 58–62, D-44 Münster (Westfalen).

Gas Chromatography – Mass Spectrometry Abstracts. In Form von Karteikarten werden diese Abstracts über die Literatur auf dem Gebiete der Gaschromatographie-Spektrometrie neuerdings von der Science & Technology Agency, 3, Dyers Buildings, Holborn, London E. C. 1 (England), herausgegeben. Außer den genauen bibliographischen Daten enthält jede Karte eine Zusammenfassung der entsprechenden Arbeit. Im ersten Erscheinungsjahr werden zusätzlich zu den aktuellen Publikationen Arbeiten von 1957 an miteinbezogen. Die zwischen dem Erscheinungsdatum der Originalarbeiten und der Herausgabe der Abstracts liegende Zeitspanne soll einen Monat nicht überschreiten. Der Abonnementspreis beträgt einschließlich ein jährliches Sach- und Autorenregister \$ 166.

International Journal of Quantum Chemistry, ist der Titel einer neuen Zeitschrift, die ab Januar 1968 im Verlag Interscience Publishers, New York/London, erscheinen wird. In ihr sollen Originalarbeiten auf dem Gebiet der Quantenchemie in englischer, französischer und deutscher Sprache veröffentlicht werden. Als «honorary editors» wurden W. HEITLER, R. S. MULLIKEN und J. C. SLATER gewonnen. Der Redaktion gehören u. a. PER-OLV LÖWDIN, C. A. COULSON, J. O. HIRSCHFELDER, R. DAUDEL und C. ROTHAN an. Die Zeitschrift soll alle zwei Monate erscheinen. Daneben ist noch eine in unregelmäßiger Folge erscheinende Serie mit Symposien auf dem Gebiet der Quantenchemie vorgesehen. Für beide Publikationen beträgt der Subskriptionspreis £ 27.

Spende für den Max-Kunz-Preis für Textilchemie. Das Schweizerische Markenpatronat Felisol hat beschlossen, dem Fonds für den Max-Kunz-Preis für Textilchemie den Betrag von Fr. 6000.– zu stiften. Dieser Preis wurde 1960 anlässlich der Schaffung einer Professur für Textilchemie an der ETH durch eine Spende des Verbandes der schweizerischen Textilveredlungsindustrie gegründet, um jüngere Chemiker für eine an einer schweizerischen Hochschule ausgeführte, hervorragende wissenschaftliche Arbeit auszuzeichnen, die direkt oder indirekt für die Textilchemie (inkl. Farbenchemie) von Bedeutung ist. Anträge oder Vorschläge für den Max-Kunz-Preis 1968 sind bis 31. Dezember 1967 dem Präsidenten des SVCC (Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen), Dr. W. KUNZ, Triatex AG, 8005 Zürich, oder einem Mitglied des Preiskuratoriums (Prof. Dr. H. BALLI, Universität Basel; Prof. Dr. A. ENGELER, EMPA, St. Gallen; Prof. Dr. H. ZOLLINGER, ETH) einzureichen.

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

Neue Mitglieder

Herzog Peter, dipl. Chemiker, Rebweg 6, 8305 Dietlikon
 Schnyder Bern John Dr., Refugium, 2513 Twann
 Traxler Peter, dipl. Chemiker, Veronikastraße 11, 4123 Allschwil

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Chimique de Genève

20 janvier 1967

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

7 juin 1967

Société chimique bernoise

23 juin 1967

P. LERCH (Professeur à l'Université de Lausanne), *Sur les réactions de synthèse des phosphates basiques de calcium, comme base d'une étude physicochimique de la calcification*

Nos travaux constituent une tentative de mieux connaître la physicochimie du minéral de l'os (constitution et réactions), afin d'apporter aux biologistes et médecins une base de départ solide à l'étude de la calcification normale ou pathologique.

Après un rappel des notions chimiques, minéralogiques et cristallographiques relatives aux apatites, les principales variétés d'orthophosphates de calcium qui se trouvent dans l'os sont présentées:

HA: hydroxylapatite de calcium $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
 TCPH: orthophosphate tricalcique hydraté $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 OCP: orthophosphate octocalcique $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

avec les explications – souvent contradictoires – proposées pour leur constitution et celle de leurs mélanges dans l'os. En particulier, le problème de l'hydratation est évoqué, rendu particulièrement ardu par l'adsorption élevée d'espèces toujours microcristallines, de même que celui de la solubilité très faible et surtout incongruente. Le comportement thermique est résumé par la théorie de WINAND (1961); c'est une mine riche

de renseignements, encore peu exploitée; l'analyse du taux de pyrophosphates formés par pyrolyse à diverses températures nous a permis de mieux poser le problème de l'existence de TCPH, à côté de HA et OCP, souvent encore niée par plusieurs auteurs. L'analyse thermogravimétrique confirme ces résultats quantitativement, et les diagrammes à rayons X des produits calcinés à diverses températures apportent des indications qualitatives complémentaires.

Les phosphates basiques de calcium tirés de l'os contiennent généralement des carbonates; par ailleurs, les méthodes d'extraction modifient souvent leur structure. C'est pourquoi, pour mieux les étudier, il est préférable de préparer *in vitro* les phosphates de calcium apatitiques; plus encore, les recherches sur les réactions de synthèse présentent un grand intérêt puisqu'elles reproduisent en laboratoire des processus souvent proches de ceux qui ont lieu *in vivo*. Plusieurs types de réaction de synthèse sont décrits: hydrolyse des orthophosphates de calcium acides, double décomposition des orthophosphates alcalins et de nitrates alcalino-terreux, précipitation en phase homogène, notamment.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de ces réactions, ou de nombreux paramètres interfèrent, nous avons établi les programmes Fortran qui permettent le calcul précis des concentrations en phase aqueuse dans de nombreuses conditions expérimentales, à partir des mesures de pH en fonction du temps; la validité de ces calculs est discutée. Au cours des synthèses, le calcul des taux de Ca ou de HPO_4 précipités, à partir des courbes expérimentales de pH, permet de se faire une première idée du mécanisme cinétique. Suivant que l'on travaille en excès de calcium, ou au contraire d'orthophosphate, ce mécanisme peut être assez différent.

Dans le premier cas, le corps de fond reste amorphe pendant plusieurs heures, et la cristallisation se produit ensuite, accompagnée d'une diminution du pH et d'une brusque précipitation complémentaire de calcium; le rapport Ca/P interne du solide (absorption déduite) augmente aussi, par transfert à l'intérieur de la maille de calcium primitivement adsorbée au solide. L'évolution de la cristallinité est suivie par la variation de la surface spécifique d'une part, et de l'éclatement de la bande d'absorption infrarouge ν_4 des phosphates, d'autre part. Le mécanisme cinétique de la nucléation est ébauché.

Dans le second cas au contraire, la cristallisation se fait dès le début, avec une cinétique de nucléation bien plus simple, qui rappelle celui de l'hydrolyse de l'orthophosphate bicalcique en hydroxylapatite.

Autoréférent

Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 4. August 1967

TOKUHIKO HIGASHI (Professor of the Department of Biochemistry, School of Pharmaceutical Sciences, Showa University, Tokyo, Japan), *The Heterogeneity of Catalase*

I. Heterogeneous Catalases in Rat Liver¹

About 60 per cent of the total rat liver catalase are sedimented with cytoplasmic particles which are obtained by centrifugation at $10,000 \times g$ for 15 minutes of homogenates prepared in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP). The catalase involved in this particulate fraction was extracted and subjected to purification. Chromatography on DEAE-cellulose columns revealed four different fractions (I to IV) of liver catalase. Each of these four catalases was purified and the properties were compared. Some differences were observed in their electrophoretic mobilities, heat stabilities in addition to chromatographic behavior, but none was detected in agar diffusion, specific enzyme activity and the inhibition by cysteine.

¹ T. HIGASHI and Y. SHIBATA, *J. Biochem.* 58 (1965) 530.

II. Localization within Liver Cell of Heterogeneous Catalases¹

When liver was homogenized and fractionated in the absence of PVP, the catalase sedimented with the particles was only about 40 per cent of the total (20 per cent less than the case with PVP). These 40 per cent of the catalase were found to be catalase-III and -IV on chromatography, and the 20 per cent which became soluble under the conditions without PVP to be catalase-I and -II. The catalase-III is apparently included in peroxisomes (microbodies) and the catalase-IV seems to be the one in microsomes. It is still a question whether the Catalase-I and -II, which are distinct in their different solubility in the presence or absence of PVP, are structure-bound within some fragile particles or exist in a soluble form in the cell. However, it seems interesting that the chromatographic heterogeneity of the liver catalase somehow corresponds to its different localization within the liver cells.

III. Difference between Liver and Erythrocyte Catalase²

A method for purifying rat erythrocyte catalase has been developed by the author and his collaborators, and the properties of the preparation obtained by that method were investigated in comparison with those of purified rat liver catalase. Differences between the two catalases were detected in electrophoretic mobility, specific enzyme activity, immunochemical specificity and amino acid composition. The results suggest the possibility of the two catalases to be isozymes.

IV. A Smaller Component Reacting with Anticatalase^{3,4}

Diffusion of liver cell fractions in agar against anticatalase gave evidence that, in addition to a predominant band which was common to all fractions and also to purified catalase, a second weaker band was consistently found in microsomal extracts and often in the supernatant. It showed partial antigenic identity with purified catalase. This second band appeared nearer to the antibody well than did the band from known catalase. The component causing this band gave no catalytic reaction with hydrogen peroxide and was soluble in 2.27 M ammonium sulfate at pH 6, whereas catalase precipitated between 1.14 and 2.27 M ammonium sulfate under the same conditions.

A similar minor component reacting with anticatalase has been found in human hemolysates, and the preparations from acatalasic individuals contains only this minor inactive component, lacking the fully active catalase. Purification by Sephadex gel filtration showed the minor component to have a molecular weight about one-sixth of the fully constituted active enzyme. There was no Soret band absorption. The author postulates this minor component to be a subunit or precursor of catalase.

² T. HIGASHI and Y. SHIBATA, *J. Biochem.* 59 (1966) 115.

³ T. HIGASHI and T. PETERS jr., *J. Biol. Chem.* 238 (1963) 3945.

⁴ Y. SHIBATA, T. HIGASHI, H. HIRAI and H. B. HAMILTON, *Arch. Biochem. Biophys.* 118 (1967) 200.

Summarized by the author

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

79. Jahresversammlung vom 29./30. September 1967 in Genf

Hauptvortrag

E. CHERBULIEZ (Université de Genève), *Progrès récents de la chimie organique et analytique: Principes immédiats de type nouveau - Méthodes nouvelles d'analyse*

Le conférencier présente un exposé tendant à montrer combien la Nature est riche et variée en ce qui concerne les structures et groupements fonctionnels qu'elle nous fournit dans les

principes immédiats tant du type végétal que du type animal, voire dans le règne minéral! Il fait aussi ressortir, d'une part, tout ce que la chimie organique doit aux progrès des méthodes analytiques les plus diverses et, de l'autre, le fait que les problèmes auxquels se heurte le chimiste dans l'étude des principes immédiats, stimulent parfois la recherche des analystes.

Comme exemples de structures et groupements fonctionnels, obtenus par synthèse *in vitro*, et que l'on a eu la surprise de retrouver dans des produits naturels, il cite notamment les types suivants.

Dérivés d'acides carboxyliques: un diester interne d'un groupement orthocarboxylique dans la tétradoxine (intéressante aussi en raison de son énorme toxicité); dans certains lipides, des acides gras à nombre impair d'atomes de C, avec des doubles liaisons conjuguées (et non isolées) et avec des triples liaisons conjuguées; des acides gras à cycle trigonal saturé ou avec double liaison; des acides gras à squelette ramifié du type terpénique.

Dérivés polyacétyléniques: représentants nombreux, découverts depuis peu par BOHLMANN dans le règne végétal, dans lesquels des triples liaisons conjuguées ou non sont associées à des doubles liaisons, à des groupements cycliques (p.ex. thiophéniques), etc.

Dans les sucres: des osides dérivés non pas d'un ose classique avec une unique fonction carbonyle, mais d'une osone (p.ex. la calotropine).

Dans les dérivés renfermant des oligoéléments: la boromycine, macrolide découvert tout récemment, qui contient de l'acide borique sous forme d'un complexe étonnamment stable.

Dans les dérivés organiques du phosphore: des acides phosphoniques (dans lesquels le phosphore se trouve lié directement au carbone); ici, les méthodes chromatographiques ne semblent pas toujours adéquates pour permettre une différenciation des dérivés phosphoniques d'avec les esters orthophosphoriques.

Dans les acides α -aminés: de nombreux dérivés dits «analogues» et qui, souvent isostères d'acides aminés essentiels, ont des effets inhibiteurs (de micro-organismes) ou toxiques (dérivés avec Se à la place de S).

Dérivés fluorés: dans certains spathfluors on a pu identifier (spectrométrie de masse) des composés tels que CH_3F , CH_2F_2 , etc.

En ce qui concerne les progrès dans les méthodes analytiques, le conférencier en mentionne trois qui lui semblent présenter d'intéressantes perspectives: la combinaison de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrographie de masse en association directe; la possibilité de distinguer, dans certains spectres électroniques à technique particulière, les divers types de liaison d'une espèce atomique donnée dans une molécule (p.ex. différenciation des atomes de carbone aromatiques et de ceux des fonctions carboxyle dans un acide benzène mono- ou polycarboxylique); en chromatographie sur couche mince, la possibilité encore très peu exploitée de déposer sur une plaque réceptrice, par sublimation, les substances localisées dans les diverses taches, ce qui fournit, sur le verre de la plaque réceptrice, une image chromatographique avec les composants séparés du substrat utilisé et se prêtant à des examens optiques ou microchimiques *in situ*.

Autoréférent

Kurzvorträge

K. MÖHLER (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München), *Integration von gaschromatographischen Fraktionen mit Dünnschichtplatten* (gemeinsam mit O. L. MAYRHOFER¹)

Nitrosamine sind physiologisch außerordentlich interessante Stoffe, da sie bereits in sehr kleinen Mengen Tumore und Krebs

erzeugen können. In Abhängigkeit von der Struktur der Alkyl- oder Arylgruppen werden manche Organe spezifisch befallen. Es ist daher zu prüfen, ob in Lebensmitteln durch einen Zusatz von Nitrit bzw. Nitrat oder als Folge einer Behandlung mit Rauch oder Abgasen Nitrosamine auftreten können. Ein eventueller Gehalt kann nach bisherigen Ergebnissen² nur unter 1 p.p.m. liegen. Spezifische Eigenschaften der Nitrosamine mit kurzen Alkylketten, wie hoher Dampfdruck, Löslichkeit in Fett und Wasser, erschweren die Isolierung, Begleitstoffe der Lebensmittel die Identifizierung. Eine weitere Auftrennung der Neutralfraktion ist durch Gaschromatographie möglich, jedoch müssen die Fraktionen zusätzlich identifiziert werden. Hierzu werden sie auf Dünnschichtplatten aufgetragen und durch mehrmaliges Auftragen an der gleichen Plattenstelle aus mehreren Trennungen angereichert. JANÁK³ und KAISER⁴ haben das Verfahren mit beweglichen Platten beschrieben, die das ganze Spektrum aufnehmen und nur einmal eingesetzt werden können. Die stationäre Anwendung der im vorliegenden Fall mit Kieselgel beschichteten Platte, begrenzt durch die Aufzeichnung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors, erlaubt dagegen eine Integration der gleichen Komponente. Das Verfahren dürfte einer allgemeinen Anwendung zugänglich sein, da nicht nur das Plattenmaterial variiert werden kann, sondern unter Umständen schon während des Auffangens auf der Platte Reaktionen vorgenommen werden können. TUMLINSON und Mitarbeiter⁵ fangen z.B. Carbonyl mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Hydrazone auf. Die angegebene Methodik versetzt uns in die Lage, Dimethyl-, Diäthyl- und Di-n-propylnitrosamin auch im p.p.b.-Bereich zu isolieren und zu identifizieren. Über weitere Untersuchungen an Lebensmitteln werden wir zu gegebener Zeit an anderer Stelle berichten.

² K. MÖHLER und O. L. MAYRHOFER, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, im Druck.

³ J. JANÁK, *J. Chromatogr.* 15 (1964) 15 sowie 18 (1965) 270.

⁴ R. KAISER, *Z. anal. Chem.* 205 (1964) 284.

⁵ J. H. TUMLINSON, J. P. MINYARD, P. A. HEDIN und A. C. THOMPSON, *J. Chromatogr.* 29 (1967) 80 und 88.

Autoreferat

O. WYLER (Eidgenössisches Veterinäramt, Bern), *Anwendung der Gas- und Dünnschichtchromatographie zur Überprüfung der Naturreinheit von Gewürzextrakten u. dgl.*

Bei der Herstellung von Fleischwaren werden auch in unserem Lande in steigendem Maße Extrakte von Gewürzen und Küchenkräutern in flüssiger, pastöser oder, auf Trägersubstanzen, in Pulverform verwendet. Sie weisen gegenüber den Naturprodukten verschiedene Vorteile auf (Keimarmut, längere Lagerfähigkeit, höhere Konzentration). Andererseits muß aber der Verbraucher eine gewisse Garantie für deren Naturreinheit besitzen und damit für die Abwesenheit künstlicher und teilweise verstärkender Zusätze von Einzelkomponenten. Diese Voraussetzung wird auch bei derartigen Präparaten durch die Aufsichts- und Bewilligungsbehörden gefordert.

Der Nachweis der Natürlichkeit ist nicht immer leicht zu erbringen. Der Referent erwähnt verschiedene neuartige Möglichkeiten, wie die Papier- und Dünnschichtchromatographie, letztere z.B. auf Kieselgel G, mit Hexan-Äthylacetat als Laufmittel und Vanillin-Schwefelsäure und ähnliche als Mittel zur Sichtbarmachung. Damit kann mit charakteristischen Farbreaktionen eine gewisse Triage erzielt werden. Für sich allein wird dieser Nachweis nicht genügen.

Bei verschiedenen Extraktprodukten gab die Gaschromatographie Anhaltspunkte für die Natürlichkeit oder für Verfälschungen solcher Extrakte. Anhand einiger Beispiele wurde dies demonstriert und gleichzeitig gezeigt, daß Gewürzextrakte in bezug auf Fremdkeimgehalte, auf Lagerfähigkeit und Alterung gegenüber Naturgewürzen ein günstigeres Bild geben.

¹ O. L. MAYRHOFER und K. MÖHLER, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 134 (1967) 246.

Andererseits aber enthalten viele Gewürzextrakte nicht mehr alle Komponenten der natürlichen Gewürze; insbesondere fehlen oft die niedrigsiedenden Fraktionen und hier und da auch die nicht wasserdampflichen Resinoide, welche abrundend auf das Gesamtaroma wirken. Außerdem treten bei der Lagerung neue Substanzen auf, welche der leichteren Kondensations- und Polymerisationsfähigkeit oder auch einer gewissen Oxydierbarkeit zuzuschreiben sind.

Obschon die Dünnschicht- und Gaschromatographie in vielen Fällen genügend Aussagekraft besitzen, vor allem, wenn sie miteinander kombiniert werden (z.B. Absorption der Fraktionen am Auslaß des Gaschromatographen durch vorüberstreichende Dünnschichtplatten), kann letztere nicht bei allen Präparaten zum Nachweis der Natürlichkeit verwendet werden, insbesondere nicht bei den wenig flüchtigen Präparaten aus Zwiebeln oder Paprika. In diesem Falle werden z.B. Absorptionsmessungen im UV- und im sichtbaren Licht und eventuell im Infrarot als weitere Nachweismethoden für die Natürlichkeit herangezogen werden müssen. Im übrigen regt der Referent an, auf diesem allgemein für die Lebensmittelherstellung sehr wichtigen Gebiet weitere Forschung zu betreiben und damit die bis heute recht magere Literatur zu bereichern. *Autoreferat*

J. VOGEL et CH. BERNER (Laboratoire cantonal de chimie, Genève), *Différenciation des blés durs et des blés tendres par chromatographie en phase gazeuse*

Les principales méthodes actuellement à disposition pour reconnaître et doser une adjonction de blé tendre dans des produits ne devant en principe contenir que du blé dur ont été mises au point par M. MATWEEF¹, K.A. GILLES et V.L. YOUNGS², M. BROGIONI et V. FRANCONI³, A. JAFORTE et A. CAVALLARO⁴. Elles sont principalement basées sur la présence, dans le blé tendre, d'une quantité de palmitate de sitostérol nettement supérieure à celle qu'on rencontre dans le blé dur. Cependant, la teneur en palmitate de sitostérol varie dans de larges limites suivant les espèces considérées et un résultat valable ne peut être obtenu qu'à partir d'un maximum de données analytiques possible. C'est la raison pour laquelle une étude des constituants lipidiques a été entreprise, mettant en œuvre la chromatographie en phase gazeuse.

Si l'on chromatographie sur colonne de silicone SE-30 à 1% la matière grasse extraite des produits de la mouture à l'aide d'éther de pétrole pour le cas des farines et semoules et du mélange éther de pétrole-acétone-eau pour le cas des pâtes alimentaires, on observe un pic présentant à 220° un temps de rétention de 5 minutes environ. Le produit qui est à l'origine de ce pic a été isolé par chromatographie sur couche mince et étudié par spectrophotométrie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et spectrographie de masse; il s'agit vraisemblablement d'un alcool supérieur en C₁₇.

La chromatographie en phase gazeuse peut être ainsi utilement employée comme élément d'appréciation supplémentaire lors de la recherche des additions de blé tendre dans les produits du blé dur. Etant d'exécution plus rapide que les autres techniques actuellement utilisées, elle peut également jouer le rôle d'analyse d'orientation lors de travaux de série. On peut admettre que dans la majorité des cas, l'ensemble des résultats analytiques permet de reconnaître avec certitude une adjonction de 20% de blé tendre.

¹ M. MATWEEF, *C.R. Acad. Agric.* 39 (1952) 658.

² K.A. GILLES et V.L. YOUNGS, *Cereal Chem.* 41 (1964) 502.

³ M. BROGIONI et U. FRANCONI, *Boll. Lab. Chim. Prov.* 14 (1963) 135, 15 (1964) 557.

⁴ A. JAFORTE et A. CAVALLARO, *Riv. Ital. Sost. Grasse* 41 (1964) 641.

Autoreferat

F. MÜGLER-CHAVAN (Afico S.A., La Tour-de-Peilz), *Constituants aromatiques de cacao de diverses provenances*

Un arôme de cacao préparé par entraînement à la vapeur et extraction au chlorure de méthylène a été analysé en vue d'identifier les composés présents. Le fractionnement par chromatographie en phase gazeuse fut suivi de l'identification des substances isolées par la spectrographie de masse. 70 composés ont été trouvés dont la moitié sont nouveaux par rapport à la littérature. Les classes les plus représentées sont les alcools aliphatiques, les substances hétérocycliques oxygénées ou azotées, les esters et carbonyles aromatiques¹. L'étude par chromatographie en phase gazeuse de l'arôme de huit sortes de cacao montre des différences dans les proportions de quelques substances, suivant l'espèce botanique ou la provenance. Le cacao Bahia, par exemple, contient un excès de substances phénoliques par rapport aux autres sortes.

¹ J. P. MARION, F. MÜGLER-CHAVAN, R. VIANI, J. BRICOUT, D. REYMOND et R. H. EGLI, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1509.

Autoreferat

H. THALER (Institut für Lebensmittelchemie, Braunschweig), *Zur Bestimmung der Gesamt-Ascorbinsäure in Wein*

Die in mehreren Ländern erfolgte Zulassung der Ascorbinsäure als Kellerbehandlungsmittel bringt für die Weinkontrolle die Notwendigkeit, die dem Wein zugesetzte Gesamtmenge dieser Substanz zu ermitteln. Erleichtert wird das dadurch, daß dieser keine nennenswerten Anteile an Ascorbinsäure enthält, durch deren Instabilität aber erschwert. Als charakteristische Umwandlungsprodukte sind Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure anzusehen, während Threon-, Brenztrauben-, Milchsäure u.a. ebenso gut auch von Natur aus im Wein enthalten sein können. Durch Oxydation der Ascorbinsäure mit Jod und Reaktion der Dehydroascorbinsäure mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) erhält man ein Reaktionsprodukt, das sich dünnschichtchromatographisch von störenden Begleitstoffen abtrennen läßt. Verwendet man Eisessig-Schwefelsäure als Reaktionsmedium, so läßt sich die Bildung von Isomeren des Dehydroascorbinsäure-DNP-Hydrazons vermeiden, die z.B. in schwefel- oder salzsaurer Lösung auftritt. Das DNP-Hydrazon läßt sich durch zweimalige Extraktion mit Essigester ausschütteln, ein aliquoter Teil dieser Lösung wird auf einer Kieselgel-Platte mit Essigsäureäthylester-Chloroform-Eisessig chromatographiert, womit man eine saubere Trennung von Begleitstoffen erhält. Die charakteristisch rosa gefärbte Zone wird mit einem bekannten Volumen Eisessig eluiert und die Extinktion der Lösung bei 500 nm gemessen. Eisessig bietet gegenüber der meist verwendeten 9n-Schwefelsäure mehrere Vorteile. Das Eluieren ist erheblich einfacher, und die Farbinintensität der schwefelsauren Lösung des DNP-Hydrazons der Dehydroascorbinsäure verhält sich zu jener einer Lösung der Substanz in Eisessig wie 1:1,6. Eventuell miteluierte Reste von Begleitstoffen stören dabei nicht, da ihre Extinktion in Eisessig bei 500 nm fast Null ist. IR-Spektrogramme (in KBr) zeigten, daß unter den Versuchsbedingungen nur das Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon der 2,3-Diketogulonsäure entsteht. Eine durch die Gerbstoffe des Weines bedingte Störung konnte durch Behandeln desselben mit Polyamid vor der Oxydation der Ascorbinsäure ausgeschaltet werden. *Autoreferat*

R. BURKHARDT (Geisenheim/Rheingau), *Elektrophorese phenolischer Substanzen in Getränken*

Um gewisse phenolische Verbindungen allgemein, auch solche mit gerbenden Eigenschaften, zur elektrophoretischen Wanderung zu bringen, müssen verschiedene Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein. Als Trägermaterial ist Papier ungeeignet.

Bessere Resultate bringt die Anwendung von gelatiniertem Celluloseacetat. Wesentlich ist außerdem der pH-Wert, denn von ihm hängt es ab, ob phenolische Substanzen kathodisch, anodisch oder überhaupt nicht wandern. Die Wanderung ist um so besser, je höher der pH-Wert ist. Um auch im alkalischen Bereich Bewegung solcher phenolischer Verbindungen, wie sie in Getränken vorkommen, zu erzwingen, muß man mit einem komplexbildenden Puffersystem arbeiten. Substanzen mit *o*-Diphenol-Charakter bilden damit negativ geladene Komplex-Ionen, die zur Anode wandern.

Nach der Trennung lassen sich die Folien mit einem Diazoniumsalz fixiert färben. Sie werden, nachdem sie ein Transparenzbad verlassen haben, beim Trocknen durchsichtig und lassen sich mit einem automatisch registrierenden Extinktionschreiber quantitativ erfassen. Bezogen wird auf geeignete gewählte Substanz, z.B. Catechin oder eine andere, mit welcher unter den genau gleichen Arbeitsbedingungen eine Eichkurve angefertigt wurde.

Dem Trennverfahren sind zugänglich: die kondensierbaren und kondensierten Gerbstoffe von Teeaufgüssen, Kakao, Wein und Weinfälschungen, Apfelweinen und anderen gerbstoffhaltigen Getränken. Auch hydrolysierbare Gerbstoffe der Eichen und Kastanien, die in Weinbränden vorkommen, sind trennbar.

Als Gerät bewährte sich besonders gut die Einrichtung zur Dünnschicht-Elektrophorese der Firma Desaga Nachfolger E. Fecht, Heidelberg, womit sehr konstante und gut reproduzierbare Arbeitsbedingungen und Resultate erhalten wurden.

Autoreferat

E. BENK und G. KREIN (Chemische Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen), *Weitere Untersuchungen zum Nachweis von Sojaextrakten in Orangensaftkonzentraten*

In Fortführung der Arbeit «Sojaextrakte als mögliche Fälschungsmittel für Orangensaftkonzentrate» (*Mitt. Lebensm. Unters. Hyg.* 57 [1966] 505) wurde unter Anwendung der Rundfilter-Chromatographie gefunden, daß Orangensäfte, Orangensaftkonzentrate und Orangenschalenauszüge, im Gegensatz zu Sojaextrakten, frei von Raffinose und Stachyose sind. Die Anwesenheit dieser Zuckerarten in Orangensaft und Orangensaftzubereitungen bedeutet daher eine Verfälschung. Beim Vorhandensein von Stärkesirup wird die Erkennung von Raffinose und Stachyose insofern gestört, als Polymaltosen Farbstreifen ergeben, die im Bereich derjenigen von Raffinose und Stachyose liegen.

Eigenreferat

T. J. PAINTER et H. NEUKOM (Institut de Chimie Agricole, EPF, Zurich), *Hydroxylation aromatique de l'acide caféique par la peroxydase*

Quand on a oxydé l'acide caféique (*cis*) par la peroxydase en présence de peroxyde d'hydrogène (0,7 mole/mole), on a pu isoler l'ésclétine avec un rendement de 35%. Moyennant la chromatographie, on a également observé la formation d'une trace de daphnétine. Avec l'acide caféique (*trans*) comme substrat, on n'a pas obtenu de l'ésclétine; à sa place, on a isolé un mélange de produits acides qui, après exposition à l'ultraviolet, s'est transformé en ésclétine.

En présence de 2,5 moles/mole de peroxyde d'hydrogène, la réaction ne s'arrête pas après consommation d'une mole de l'oxydant, mais se poursuit jusqu'à la consommation de deux moles de peroxyde d'hydrogène. Des expériences cinétiques qui se basent sur la propriété de l'acide ascorbique de réduire les quinones montrent que les quinones ne sont que des produits secondaires dans la réaction.

On conclut que l'hydroxylation directe du noyau aromatique est une étape importante dans l'oxydation. Un mécanisme est suggéré.

Autoreferé

P. GROSS, D. MONNIER et W. HÆRDI (Laboratoire de chimie analytique et minérale, Ecole de chimie de l'Université, Genève), *Séparations rapides de traces de Pb⁺² au moyen du mercure (échanges rédox)*

Cette méthode permet d'extraire le Pb⁺² d'une solution par simple agitation avec une goutte de mercure.

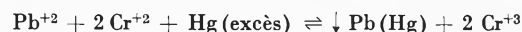
I. Principe

Le Pb⁺² doit être réduit et s'amalgamer avec le mercure.

a) *Réduction*: Le potentiel du réducteur ajouté à la phase aqueuse doit, pour des raisons de sélectivité, être le plus proche possible de celui du plomb. D'autre part, des calculs théoriques montrent que pour que la réduction du plomb soit quantitative (à 1 % près) il faut que:

$$\Delta E = E_{\text{Pb}} - E_{\text{réducteur}} \cong 0,1 \text{ volt}$$

Pour la réduction du Pb⁺², nous avons utilisé le couple Cr⁺²/Cr⁺³ ($E_0 = -0,4$ volt). La différence de potentiel (ΔE) dans le cas d'une solution 10⁻⁵ M de Pb⁺² et d'une solution Cr⁺²/Cr⁺³ équimoléculaire a une valeur de +0,13 volt; une solution équimoléculaire Cr⁺²/Cr⁺³ satisfait donc, pour la réduction du plomb, à la condition électrochimique citée ci-dessus, selon la formule:

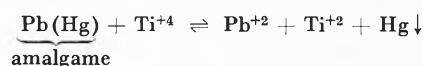


b) *Amalgamation*: Pour qu'une séparation par échanges rédox soit possible, il faut que la solubilité du métal à extraire dans le mercure soit $\geq 10^{-4}$ % en poids. Le plomb, dont la solubilité dans le mercure est de 1,6 % en poids, convient donc parfaitement à la séparation par échange rédox.

II. Amalgamation

Tous les métaux qui sont réduits avec le plomb et qui sont solubles dans le mercure, s'amalgament. Pour augmenter la sélectivité de la méthode on remet le plomb en solution aqueuse en l'oxydant par agitation de l'amalgame (contenant le Pb et les autres métaux de potentiels plus élevés) avec une solution aqueuse dont le potentiel rédox est supérieur à celui du plomb, mais aussi voisin que possible.

Pour réextraire le plomb, nous avons utilisé le couple Ti⁺⁴/Ti⁺² ($E_0 = -0,21$ volt)



III. Applications

Avec 1 ml d'une solution de Cr⁺³ (0,1 M)/Cr⁺² (0,1 M) on peut extraire très rapidement de 1 à 100 µg de plomb en solution dans HCl 0,01 M (concentration du plomb de 10⁻⁶ à 10⁻⁴ ion g/l).

Dans tous les cas, la réaction était quantitative déjà après 1 min 30" d'agitation.

La réaction de réextraction est également très rapide; elle est quantitative après une agitation $\leq$ à 2 minutes.

Par cette méthode, nous avons pu séparer et doser le plomb dans divers alliages et liquides biologiques tels que le sang, l'urine.

Autoreferé

A. KOLLER und H. NEUKOM (Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich), *Untersuchungen über die pektolytischen Enzyme von Aspergillus niger*

Ein Pektinenzymkonzentrat von *Aspergillus niger* (Pektinex der Firma Ferment AG Basel) wurde an Phosphatcellulose chromatographiert. Es wurde stufenweise mit McIlvaine-Puffer verschiedener pH-Werte eluiert und dabei 6 Peaks (A bis F) erhalten. Die Peaks A, B und E sind enzymatisch inaktiv, die Peaks C, D und F zeigten Aktivität auf Pektin oder Pektinsäure. Die Pektinenzyme wurden untersucht auf Substratspe-

fität, Wirkungsmechanismus, pH-Optimum, IEP, Temperatur- sowie pH-Stabilität, Hydrolysegrad und Verteilung der oligomeren Bruchstücke nach beendetem Abbau.

Der Peak C enthält:

- eine Pektinesterase mit pH-Optimum 4,5;
- eine Endo-PMG (Polymethylgalacturonase) mit pH-Optimum 4, die das Substrat zu 57% hydrolysiert. In den Abbauprodukten finden sich Mono- bis Penta-Galacturonsäuren;
- eine Endo-PMG mit pH-Optimum 7, die das Substrat zu 39% hydrolysiert. Nach dem Abbau sind oligomere Galacturonsäuren (Penta-, Tetra-, Tri- und wenig Dimere) nachweisbar;
- eine PTE (Pektintranseliminase) mit pH-Optimum 6;
- eine Endo-PGA (Polygalacturonase) mit pH-Optimum 4,

die das Substrat zu 63% hydrolysiert und vorwiegend Di-Galacturonsäure bildet, neben wenig Mono- und Tri-Galacturonsäure.

Der Peak D enthält:

- eine Endo-PGB mit pH-Optimum 4,5. Sie hydrolysiert Pektinsäure zu 58% unter Bildung von Mono-, Di- und Tri-Galacturonsäure.

Der Peak F enthält:

- eine Endo-PGC mit pH-Optimum 5,5. Das Enzym ist hitzeempfindlich und alkalilabil und hydrolysiert Pektinsäure zu 48%. Nach beendetem Abbau lassen sich im Hydrolysat Di-, wenig Mono- und viel Tri-Galacturonsäure nachweisen.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1967, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1967	Total Jan.-Aug. 1967	August 1966	Total Jan.-Aug. 1966	August 1967	Total Jan.-Aug. 1967	August 1966	Total Jan.-Aug. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	4050	31919	3837	29542	15733	123635	15016	118194
Organische chemische Erzeugnisse	29	72690	682804	50812	572948	53476	426327	48069	358170
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	54643	438367	53900	412414	9369	81679	8046	70306
Düngemittel	31a	465	1769	635	2847	4484	34720	3906	32740
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	50405	436534	57239	457825	11181	94153	12613	83790
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11468	97483	8341	79236	5769	51606	5438	45814
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5343	43735	6474	45164	3646	33894	4068	30088
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	619	5289	495	4765	1676	12381	2196	13062
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	157	2954	261	1927	345	3635	387	2798
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	32	358	52	275	649	4702	520	4482
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14129	154836	12112	140987	7378	71762	7720	76496
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	11316	119541	11861	103151	26342	232526	25141	205722
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . .	div.e	4015	31428	3088	28599	17215	135845	15851	124659
Total		229332	2047017	209107	1879680	157263	1306865	148971	1166321

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 9,7 % + 8,9 %

+ 5,6 % + 12,0 %

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 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – 19 1901, 1902. – 21 2107.10. – 22 2208.20. – 23 2305.01. – 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. – 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – 40 4006.10/20/30. – 48 4812.01. – 59 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

*aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1967, kumulativ für Januar–August 1967,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres*

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-August 1967	August 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-August 1966
Maschinen und Apparate	231 891	22,2	2 112 311	221 500	22,5	2 012 395
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	65 355	6,2	564 917	60 406	6,1	519 545
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	43 887	4,2	403 818	44 508	4,5	383 691
Diverse Fahrzeuge	5 111	0,5	60 218	6 829	0,7	60 576
Diverse Metalle	56 609	5,4	569 062	62 960	6,4	583 206
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	34 831	3,3	335 091	28 977	3,0	319 567
Uhren	128 300	12,3	1 301 498	109 495	11,1	1 208 470
Chemische Erzeugnisse	229 332	21,9	2 047 017	209 107	21,3	1 879 680
Textilien*	95 398	9,1	886 402	98 407	10,0	886 275
Erzeugnisse übriger Industrien	155 498	14,9	1 253 045	141 423	14,4	1 138 494
Total	1 046 212	100,0	9 533 379	983 612	100,0	8 991 899

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
• Ohne Position 5910.01

+ 6,4 %

+ 6,0 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-August 1967	August 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-August 1966
Maschinen und Apparate	124 822	9,0	1 193 711	140 212	10,4	1 195 797
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	73 655	5,3	547 157	62 924	4,7	513 260
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 618	2,0	252 754	28 360	2,1	272 525
Diverse Fahrzeuge	80 353	5,8	1 015 530	83 970	6,2	1 017 215
Diverse Metalle	156 467	11,3	1 274 460	166 562	12,4	1 280 536
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	37 903	2,7	443 154	37 646	2,8	383 227
Uhren	6 687	0,5	65 165	5 157	0,4	54 550
Chemische Erzeugnisse	157 263	11,3	1 306 865	148 971	11,0	1 166 321
Textilien*	144 776	10,4	1 146 028	130 873	9,7	997 972
Erzeugnisse übriger Industrien	578 803	41,7	4 485 125	544 036	40,3	4 187 853
Total	1 389 347	100,0	11 729 949	1 348 711	100,0	11 069 256

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
• Ohne Position 5910.01

+ 3,0 %

+ 6,0 %

Ostafrika

Zu Beginn des nächsten Jahres soll ein neuer Zolltarif in Kraft treten, der auf der Brüsseler Nomenklatur basiert. Der neue Tarif wird 1095 Positionen enthalten, gegenüber dem bisherigen Tarif, der 189 Titel aufweist.

Pakistan

In der *Gazette of Pakistan* wurde am 12. Juni 1967 der «Weight and Measures Act» veröffentlicht, nach welchem das metrische System eingeführt wird. Es sollen jedoch zunächst nur einzelne Vorschriften in Kraft gesetzt werden, und zwar lediglich in einigen Gebieten oder für bestimmte Arten von Waren oder Unternehmen. Damit will man Schwierigkeiten

vermeiden, die bei einer allgemeinen Einführung des metrischen Systems zu erwarten wären.

Düngemittelfabriken, die ab 1. Juli 1967 in Pakistan errichtet werden, sind während sechs Jahren von der Körperschaftsteuer befreit.

Spanien

Anfang August sind mit sofortiger Wirkung die Zollsätze für über hundert Warenpositionen teilweise stark angehoben worden, so u. a. auch für Parfümerie-, Kosmetik- und Toilettenartikel.

*Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft
für Chemische Industrie*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft. Im Auftrage der Gesellschaft Deutscher Chemiker verfaßt von WALTER RUSKE. 259 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 14,-. – Anlässlich des 100. Jahrestages der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat der Chemiehistoriker WALTER RUSKE deren ereignisreiche Entwicklungsgeschichte nachgezeichnet. Die rapide Ausweitung der Chemie im Deutschland des vergangenen Jahrhunderts hatte zur Bildung zweier bedeutender Vereinigungen geführt, der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker. Während die erste eher die wissenschaftlich orientierten Chemiker einschloß und sich zum Ziele setzte, neue chemische Erkenntnisse zu verbreiten, verfocht der Verein Deutscher Chemiker hauptsächlich Standesfragen. Diese ursprünglichen Unterschiede verwischten sich aber bald, und beide Gesellschaften widmeten sich gegenseitig ergänzenden Aufgaben. Nach den Wirren des letzten Weltkrieges wurde diese Zweiteilung beseitigt und die Weiterführung der Aufgaben nur einer einzigen Organisation, der heute wirkenden «Gesellschaft Deutscher Chemiker» übertragen. Später entstand dann noch als Folge der mißlichen politischen Entwicklung im geteilten Deutschland die «Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik». Beide Gesellschaften arbeiten den Umständen entsprechend zusammen und geben gemeinsam das *Chemische Zentralblatt* heraus. – Die vorliegende Denkschrift, die eine Unzahl neuer Quellen aufgespürt und erschlossen hat, bietet weit mehr als nur den Werdegang einer Vereinigung von Chemikern. In einem einleitenden Kapitel weist RUSKE auf die Bedeutung alter wissenschaftlicher Organisationen, wie der geheimen und der gelehrten Gesellschaften, hin und analysiert dann die politischen und wirtschaftlichen Aspekte, die am 11. November 1867 zur Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft geführt haben. Die ersten 25 Jahre der Gesellschaft wurden in einer selten nachhaltigen Weise von der Persönlichkeit AUGUST WILHELM HOFMANN geprägt. Der weitere Ausbau bis zum Jahre 1919 vollzog sich unter den Auspizien EMIL FISCHERS. In diese Zeit fallen auch die Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, der Ankauf des *Chemischen Zentralblatts* und die Weiterführung von *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*. – Die glänzend geschriebene Geschichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft läßt deutlich erleben, daß im Bereiche der Chemie in Deutschland immer wieder Personen auftraten, die begeistert von den Idealen ihrer Wissenschaft, viele Opfer auf sich nahmen, um die Ziele der Gesellschaft zu erreichen. Ihnen hat RUSKE ein schönes Denkmal gesetzt. E. Rey

The Chemistry of Lignin. Von I. A. PEARL. XIV + 339 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 15.75. I. A. PEARL, für den Ligninchemiker kein Unbekannter, unternimmt es, kaum anderthalb Dezennien nach dem Erscheinen des klassischen Werkes der Ligninchemie von F. BRAUNS (1952, Supplement 1960), mit der vorliegenden Monographie über den heutigen Stand der Ligninchemie zu berichten. Die Aufteilung des Stoffes und Diktion sind ausgezeichnet; jeder Abschnitt schließt mit einem Quellenverzeichnis ab, wodurch das Auffinden eingehender Publikationen sehr erleichtert wird. – Der Autor beginnt mit einer Beschreibung des rätselhaften Lignins, das je nach dem Gesichtspunkt des Forschers oder Bearbeiters verschiedene Bedeutung aufweist; für den Botaniker bedeutet Lignin nicht dasselbe wie für den Techniker, der aus der pflanzlichen Faser den Zellstoff herstellen will. Folgerichtig teilt I. A. PEARL den Text so ein, daß jeder Leser das ihn Interessierende sofort ansteuern kann. Die Wiedergabe des Inhaltsverzeichnisses möge dies erhärten: 1. The Nebulous Concept of Lignin. 2. The Isolation of Lignin (inkl. Analytik). 3. The Chemical Structure of Lignin. 4. The Biosynthesis and Formation of Lignin. 5. The Reactions of Lignin in Major Pulp and Bleaching Processes. 6. The Chemical Reactions of Lignin. 7. The Physical Properties and its Preparations. 8. The Biological Decomposition of Lignin. 9. Thermal Decomposition of Lignin. 10. The Linkage of Lignin in the Plant. 11. Utilization of Lignin and its Preparations. Um die Übersicht über den umfangreichen Stoff, der mit einer Unzahl von Referenzen belegt wird, zu bewahren, ist der Text knapp gehalten, das Wesentliche gut herauskristallisiert und an wichtigen Stellen genügend erschöpfend bearbeitet. Gerade im Abschnitt der analytischen Erfassung des Lignins sind alle bekannten Methoden so eingehend beschrieben, daß sie ohne zusätzliche Literatur ausgeführt werden könnten. – Es liegt auf der Hand, daß sich bei dieser starken Aufteilung des Stoffes Überschneidungen nicht vermeiden lassen. Andererseits werden damit wichtige Phänomene von

verschiedenen Seiten her beleuchtet, was viel zum Verständnis beiträgt. – Alle Verbindungen, die im Text erwähnt werden, sind durch ausgezeichnet gedruckte Strukturformeln belegt; auf diese Weise sind bei der großen Anzahl ähnlicher Bauelemente Verwechslungen unmöglich. Illustrationen weist das Buch nicht auf, auch nicht im Kapitel der technischen Verwertung. – Im letzten Dezennium ist die Chemie des Lignins durch viele neue Ergebnisse bereichert worden, wobei die Anwendung von Isotopen eine große Rolle spielt. I. A. PEARL setzt sich eingehend auseinander mit den Modell-Ligninformeln von FREUDENBERG, ADLER, ERDTMAN, FORSS, BRAUN u. a. m., wobei jene von FORSS und FREMER die verschiedenen möglichen Verknüpfungen der polyvalenten «repeating units» besonders instruktiv darstellt. Aus den verschiedenen Ligninformeln und Interpretationen wird ersichtlich, daß es praktisch nicht möglich ist, die Ligninformel zu konzipieren; diese Erkenntnis begleitet den Leser wie ein roter Faden durch das ganze Buch. – Trotzdem kann die Monographie dem Botaniker als auch dem Chemiker und Techniker wärmstens empfohlen werden. – Auffallend, und im gewissen Sinne bedauerlich, ist das völlige Ignorieren der Leistungen der europäischen Zellstoffindustrie; obwohl Europa Alkohol und Nährhefe lange vor Amerika aus der Sulfitablaue industriell gewonnen hat, wird dieses Faktum ostentativ übersehen. Zum Schluß sei die hübsche Fabel wörtlich wiedergegeben, mit welcher I. A. PEARL die Ligninchemie charakterisiert:

It was six men of Indostan
To learning much inclined,
Who went to see the Elephant
(Though all of them were blind),
That each by observation
Might satisfy his mind.

...
And so these men of Indostan
Disputed loud and long,
Each in his opinion
Exceeding stiff and strong,
Though each was partly in the right,
And all were in the wrong.

E. Ammann

Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Von D'ANS/LAX. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Band I: *Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. Herausgegeben von E. LAX und C. SYNOWIETZ. XVI + 1522 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 68,-. Das *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* hat in seiner 3. Auflage eine vollständige Umarbeitung erfahren. Der 2. Band ist bereits erschienen (s. Besprechung *Chimia* 20 [1966] 191) und der dritte befindet sich in Vorbereitung. Zur Diskussion steht hier der 1. Band: *Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. In einem ersten Kapitel werden die Maßsysteme, die Einheiten und Meßmethoden sowohl für makroskopische Eigenschaften als auch für atomare Größen behandelt. Der Leser findet hier auch die Symbole, welche in den späteren Kapiteln verwendet werden. Weitere Kapitel behandeln die Elemente und anorganischen Verbindungen, alphabetisch nach den chemischen Symbolen geordnet. Organische Verbindungen sind nach dem Hillischen System eingeteilt. Zunächst findet man zusammenfassende Tabellen verschiedener makroskopischer, vorwiegend mechanischer Eigenschaften des gleichen Stoffes. Dann folgen mechanisch-thermische Eigenschaften und Gleichgewichte homogener und heterogener Systeme, Grenzflächenerscheinungen, thermodynamische Eigenschaften der Elemente und Verbindungen als Funktionen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung, Angaben über Viskosität, Diffusion, Wärmeleitvermögen und Kinetik chemischer Systeme. H. Arm

Organometallic Chemistry. By P. L. PAUSON. vi + 202 pages. Edward Arnold Press, London 1967. 50 s. – Here we deal with a tidy, small volume for use either as a guide text or introductory reading on organometallic chemistry by the advanced undergraduate or the postgraduate student. The term 'organometallic' designates all those compounds in which a metal atom is considered to be directly bonded to carbon, including metal carbonyls, cyanides, fulminates and related compounds. Carbides are omitted. Metalloids are excluded. Thus boron, silicon and phosphorus derivatives are out of bounds in this treatment. However these limitations do not detract from the value of the book. – In Chapter 1: Some General Features, are to be found

descriptions of structure, bonding, classification, cleavage of metal-carbon bonds and thermochemical data of organometallic compounds. Chapters 2 and 3: Methods of Formation, and Properties and Reactions of the Alkyls and Aryls of Metals are the core of the book. Metal Carbonyls, Isonitriles, Cyanides and Acetylides are the subject of Chapter 4, followed by a discussion in Chapter 5 of μ -Complexes (μ signifying that bonding in the olefin complexes is at right angles to the nodal plane of the π -electrons, e.g. platinum-ethylene complexes). A brief but excellent review of Catalytic Processes (carbonylation, hydrogenation, isomerization, oxidation, oligomerization and polymerization of olefins) is contained in the last chapter. The volume is terminated by a bibliography of reference texts and an extensive subject index. — Professor PAUSON is one of the early pioneers in an area of chemistry which has developed dramatically in the past fifteen years. The job of preparing a text of general information on the subject needed to be done and PAUSON has done it. H. H. Zeiss

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIRMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCL. Gesamtedaktion: J. SCHORMÜLLER. Band II/2. Teil: *Analytik der Lebensmittel.* Nachweise und Bestimmung von Lebensmittel-Inhaltsstoffen. XXXII + 1552 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 311,20. — Der neue, umfangreiche Band des Handbuchs gibt in 24 Kapiteln einen umfassenden Überblick über den Nachweis und die Bestimmung von natürlichen Inhaltsstoffen (Wasser, Mineralstoffe, Stickstoffverbindungen, Kohlehydrate, Enzyme, Vitamine, Alkohole, Aldehyde, Ketone und organische Säuren) sowie von absichtlichen und unabsichtlichen fremden Beimischungen (Konservierungsmittel, Farbstoffe, Quellstoffe, Emulgatoren, Schädlingbekämpfungsmittel und Stoffe, die aus Kunststoffen in die Lebensmittel migrieren können). Ferner wird richtigerweise auch der statistischen Auswertung von Analysendaten ein Kapitel gewidmet. Ob man dagegen an Stelle des ohnehin nur kurzen Kapitels Elementaranalyse nicht besser nur auf die einschlägige Literatur verwiesen hätte, ließe sich rechtens fragen, namentlich wenn z. B. statt der modernen Destillationsapparaturen (Büchi) noch der alte Parnas-Wagner abgebildet wird. Demgegenüber enthält das Kapitel über funktionelle Gruppenanalyse wichtige Bezüge zur Lebensmittelchemie. — Die übrigen erwähnten Kapitel bieten nahezu durchwegs eine kritische und nur selten eine kompilatorisch zusammenfassende Übersicht, die sowohl dem Praktiker wie auch dem theoretisch in der Lebensmittelchemie Interessierten über den heutigen Stand des Wissens und Könnens auf diesem weitläufigen Gebiete der Chemie orientiert. Jedenfalls ist der Lebensmittelchemiker dankbar für die Fülle des Gebotenen, wobei er allerdings auch nicht unglücklich gewesen wäre, wenn alle diejenigen älteren Methoden der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden wären, die heute dank einfacheren und verlässlicheren modernen Trenn- und Bestimmungsmöglichkeiten nicht mehr angewendet werden. Zudem werden diese neueren physikalischen Methoden, auch wenn sie Erwähnung finden, nicht immer mit dem ihnen zukommenden Gewicht aufgeführt. Vor allem kommen im Kapitel Konservierungsmittel die spezifischen und zeitsparenden Methoden mit registrierenden Spektrophotometern im UV-Gebiet eindeutig zu kurz weg. Daß beim Kapitel Rohfaser die elegante Bestimmung nach ESCHMANN (1954) fehlt, dürfte wohl ein Versehen sein, ebenso wie die fehlende Erwähnung der Arbeiten von HÄNNI über die Nitratbestimmung in Milch und Käse (1951 und 1954). Immer noch vermißt man zudem (mit einer Ausnahme) die Angabe des Zeitpunktes der zuletzt berücksichtigten Literatur. Vor der Reichhaltigkeit an Informationen treten jedoch die Einwände durchaus in den Hintergrund, nicht zuletzt in Berücksichtigung der übersichtlichen Darstellung, eines Sachverzeichnisses von nahezu hundert Seiten und der reichlichen Literaturbelege. E. Baumgartner

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.* Herausgegeben von W. FOERST. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Band 18: *Uran* (Fortsetzung) bis *Zellwolle*. XII + 792 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1967. Gebunden DM 182,—.
- Advances in Catalysis*, Vol. 17. Herausgegeben von D. D. ELEY, H. PINES und P. B. WEISZ. XVI + 443 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 18.50.
- Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XVII, 1^{er} fascicule: *Fer*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 938 pages. Masson, Paris 1967. Cartonné toile 192 F.

- Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique*, seizième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 222 pages. Masson, Paris 1967. Broché 66 F.
- Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles, and Condensed Rings.* Herausgegeben von R. H. WILEY. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XVI + 888 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 450 s.
- Appretur der Textilien.* Von W. BERNARD. 2., neubearbeitete Auflage. VIII + 406 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 78,—.
- Internal Reflection Spectroscopy.* Von N. J. HARRICK. XIV + 327 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 132 s.
- Separation Techniques in Chemistry and Biochemistry.* Von R. A. KELLER. XVI + 415 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 12.75.
- Einführung in die Quantentheorie.* Von F. SCHNEIDER. VIII + 219 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1967. Steif geheftet DM 28,50.
- The Principles of Heterocyclic Chemistry.* Von A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI. XVI + 183 Seiten. Verlag Methuen, London 1967. Gebunden 45 s.
- Lehrbuch der organischen Chemie.* Von H. BEYER. 13./14. Auflage. XVIII + 813 Seiten. Verlag Hirzel, Leipzig 1967. Gebunden MDN 32,—.
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.* Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band 24. VIII + 475 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1966. Gebunden DM 11,—.
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6. Herausgegeben von P. DELAHAY und W. TOBIAS. XII + 482 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 155 s.
- Lipid Chromatographic Analysis.* Von G. V. MARINATTI. XVI + 537 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 23.50.
- Praktikum der Physiologischen Chemie.* Von P. SIEGMUND, E. SCHÜTTE und F. KÖRBER. XVI + 287 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Broschiert DM 19,80.
- Biochemistry of the Avian Embryo. A Quantitative Analysis of Prenatal Development.* Von A. L. ROMANOFF und ANASTASIA J. ROMANOFF. XVIII + 398 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 156 s.
- Basic Techniques of Preparative Organic Chemistry.* Von W. SABEL. X + 196 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 30 s.
- The Formation and Properties of Precipitates.* Von A. G. WALTON. XII + 232 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 88 s.
- Programmed Introduction to General and Physical Chemistry.* Von D. E. HOARE. 141 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Ringheft 25 s.
- Dérivés hydraziniques des glucides.* Von L. MESTER. Chimie des substances naturelles, Collection dirigée par E. LEDERER. 179 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1967. Broschiert 54 F.
- Cours de chimie minérale.* Von M. LAFITTE. XVI + 318 Seiten. Gauthier-Villars/Dunod, Paris 1967. Broschiert.
- Problèmes de chimie générale et de cristallographie.* Von R. HOCART und R. KERN. 247 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1967. Broschiert.
- Spectroscopie Infrarouge*, II. Von P. BARCHEWITZ. 112 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1967. Gebunden.
- Methoden der organischen Chemie* (HOUBEN-WEYL). Herausgegeben von E. MÜLLER. Band X, Teil 2: *Stickstoffverbindungen* 1/2. Herausgegeben von R. STROH, O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. 4., völlig neu gestaltete Auflage. XLVIII + 964 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1967. Gebunden DM 276,— (Subskriptionspreis DM 248,40).
- Reflections on Big Science.* Von A. M. WEINBERG. VIII + 181 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 55 s.
- Halogen Chemistry*, Vol. 1. Von V. GUTMANN. XIV + 473 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden \$ 21.00.
- Antibiotics. Origin, Nature and Properties.* Von T. KORZYBSKI, Z. KOWSYK-GINDIFER und W. KURYLOWICZ. Vol. I und II. XXXVIII + 1651 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden \$ 45.00.
- Progress in the Chemistry of Fats and other Lipides*, Vol. X, Part 1: *Fatty Livers and Lipotropic Phenomena.* Von C. C. LUCAS und J. H. RIDOUT. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. 150 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Broschiert 50 s.

Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen*

Von K. HEUSLER

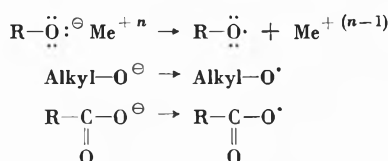
Woodward-Forschungsinstitut, Basel

Die am allgemeinsten bekannte Methode zur Herstellung von Oxyradikalen (d.h. Alkoxy- oder Acyloxyradikalen) ist die thermische Zersetzung von Peroxiden, d.h. allgemein die Homolyse einer Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung. Die Stabilität der Peroxide hängt weitgehend von der Natur der mit den Sauerstoffatomen verbundenen Reste ab. Man kann deshalb ein bestimmtes Oxyradikal je nach der Struktur des Peroxides bei verschiedenen Temperaturen herstellen und reagieren lassen. Tert. Butoxyradikale bilden sich z.B. mit brauchbarer Geschwindigkeit aus tert. Butylperoxid bei 170 bis 190°C¹, aus di-tert. Butylperoxalat aber schon bei 30 bis 40°C². Bis vor etwa sechs bis sieben Jahren wurden bei fast allen Untersuchungen über Reaktionen von Oxyradikalen Peroxide als Ausgangsstoffe verwendet. In den letzten Jahren sind in vermehrtem Maße auch andere Verbindungen zur Herstellung von Alkoxyradikalen herangezogen worden, nämlich die in der folgenden Liste aufgeführten Alkoholderivate:

RO-Hal (Cl, Br, J)	Hypohalogenite
RO-NO ₂	Nitrate
RO-NO	Nitrite
RO-N=N-OR	Hyponitrite

Die Bindungsenergie der Sauerstoff-Heteroatom-Bindung liegt in allen diesen Verbindungen zwischen 30 und 45 kcal/Mol, und ihre homolytische Spaltung kann thermisch oder durch Bestrahlung erreicht werden.

Neben diesen Methoden, bei denen Oxyradikale durch Homolyse einer Bindung gebildet werden, gibt es aber noch eine weitere, die, obschon seit langem bekannt, nur in wenigen Spezialfällen praktisch verwendet wurde: Wir meinen damit die Elektronenübertragung von Sauerstoffanionen auf Metalle



* Vortrag, gehalten an der Sommerversammlung 1967 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen am 30. September 1967.

¹ P. GRAY und A. WILLIAMS, *Chem. Rev.* 59 (1959) 239.

² P. D. BARTLETT, E. P. BENZING und R. E. PINCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1762.

Ob solche Ladungsübertragungsreaktionen stattfinden, hängt in erster Linie vom Oxydationspotential des Metalls ab. Metalle, die Alkoholaten Elektronen entziehen können, sind z.B. Co⁺³, Ce⁺⁴, Mn⁺³ und vor allem Pb⁺⁴. Wir werden uns im folgenden besonders mit Bleiverbindungen befassen.

Die einzigen stabilen Oxyderivate des Bleis⁺⁴ sind Bleitetraacylate. Daß es sich bei diesen Verbindungen trotz der Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform oder Methylenchlorid, um Salze handelt, geht eindeutig aus Infrarotmessungen hervor. Bleitetraacylate zeigen eine starke Absorption bei 6,55 μ (1530 cm⁻¹)³, die der asymmetrischen Schwingung freier Carboxylate zugeordnet werden muß und sich von kürzerwelligen Absorptionen esterartiger oder partiell kovalenter Acylate von Übergangselementen unterscheidet. Bleitetraacylate entsprechen also unserer allgemeinen Definition der Ausgangsstoffe für Elektronenübertragungsreaktionen.

Da solche Ladungsübertragungen oft Anlaß zu Absorptionsbanden in ultraviolettem Licht geben (Charge-Transfer-Banden), schien es uns interessant, die UV-Spektren von Bleitetraacylaten zu messen. In der Tat zeigen diese Verbindungen in Kohlenwasserstoffen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen starke Absorptionen mit einem breiten Maximum zwischen 223 und 243 m μ mit molaren Extinktionskoeffizienten bis 25000³. Daß

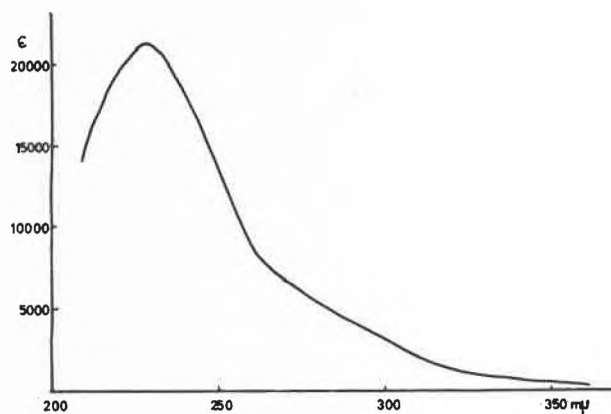
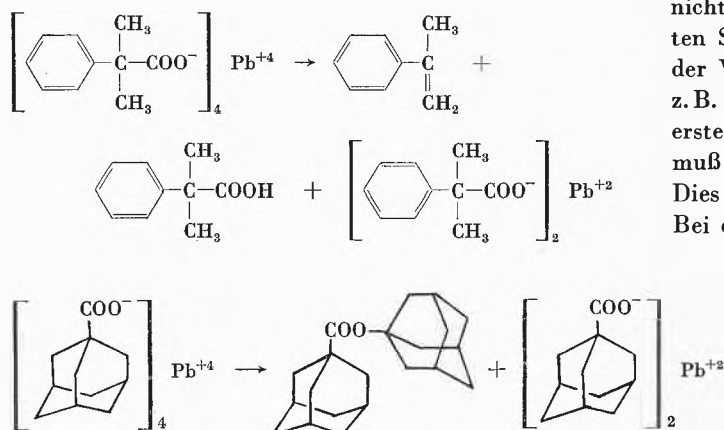


Abb. 1. Blei(IV)-palmitat (in *n*-Heptan)

³ K. HEUSLER, H. LABHART und H. LOELIGER, *Tetrahedron Letters* 1965, 2847.

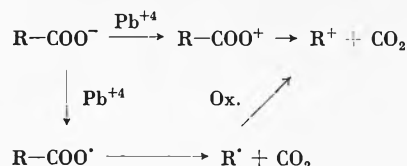
es sich bei diesen Banden um Charge-Transfer-Banden handelt, geht aus dem Vergleich des Spektrums des Bleitetra-trimethylacetats mit demjenigen des Tetra-trichloracetats hervor. Beim Ersatz der Methylgruppen durch Chloratome, d.h. durch Verminderung der Elektronendichte an den Carboxylat-Sauerstoffatomen, verschiebt sich das Maximum von 236 m μ nach 223 m μ , da für die Elektronenübertragung vom Trichloracetat auf das Blei mehr Energie notwendig ist als beim Trimethylacetat.

Wie auf Grund dieser Befunde zu erwarten war, lassen sich Bleitetraacylate durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht leicht zersetzen³. Allerdings sind die Produkte nicht diejenigen, die man auf Grund der Bildung von Kohlenstoffradikalen durch Decarboxylierung der primär gebildeten Acyloxyradikale erwarten würde. Aus Pb⁺⁴-Phenylisobutyrat entsteht quantitativ α -Methylstyrol, Phenylisobuttersäure und Blei⁺²-Salz, aber kein Cumol, wie es neben α -Methylstyrol durch Disproportionierung des Cumylradikals entstehen sollte.



Auch aus dem Blei⁺⁴-Salz der Adamantan-1-Carbonsäure entsteht kein Adamantan, sondern Adamantyladamantat und das Blei⁺²-Salz (daneben allerdings auch 1-Phenyladamantan durch Reaktion mit dem als Lösungsmittel verwendeten Benzol). Die Reaktionsprodukte leiten sich vielmehr vom entsprechenden Cumyl-Carboniumion bzw. Adamantyl-Carboniumion ab, das sich im ersten Fall durch Eliminierung eines Protons stabilisiert, während dies im zweiten Fall nicht möglich ist und die Reaktion durch Kombination mit einem Carboxylat-anion abgeschlossen wird.

Die Versuche zeigten also, daß durch Licht eine Elektronenübertragung vom Carboxylat auf das Blei stattfindet; die Produkte lassen aber nicht erkennen, ob es sich dabei um eine Zwei-Elektronen-Reaktion oder um zwei zeitlich aufeinanderfolgende Ein-Elektronen-Verschiebungen handelt. Die beiden Reaktionstypen weisen aber Merkmale auf, die eine Unterscheidung gestatten sollten. Beim Reaktionsweg mit gleichzeitiger Zwei-Elektronen-Verschiebung («ionischer Weg») handelt



es sich offensichtlich um eine unimolekulare Zersetzung des Blei⁺⁴-Salzes in Carboniumion und CO₂ (eventuell über das Carboxyl-Kation). Bei der ersten Stufe des Radikalprozesses handelt es sich zwar wiederum um eine unimolekulare Zersetzung zum R[·] und CO₂ (eventuell über das Acyloxy-Radikal). Diese Stufe wird aber gefolgt von einer bimolekularen Reaktion, nämlich der Oxydation des Kohlenstoffradikals zum Carboniumion, durch ein Oxydationsmittel. Obschon das Oxydationsmittel dasselbe Bleiatom sein kann, das bereits in der ersten Stufe ein Elektron aufgenommen hat (Übergang Pb⁺⁴ → Pb⁺³), verlangt die zweite Stufe, daß dieses Bleiatom (oder ein anderes) zuerst zum Kohlenstoff gebracht wird, bevor die Reaktion erfolgt. Dies bedeutet nichts anderes, als daß die Geschwindigkeit dieser zweiten Stufe von der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. von der Viskosität des Mediums abhängt. Halten wir also z. B. alle Atome des Blei⁺⁴-Salzes fest, so kann nur die erste Stufe der Reaktion ablaufen, und die Reaktion muß auf der Kohlenstoffradikalstufe stehenbleiben. Dies kann in der Tat experimentell verwirklicht werden: Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs entstehen

bei der Bestrahlung mit UV-Licht aus Blei⁺⁴-Acylaten Kohlenstoffradikale, die sich leicht mit Elektronenspinresonanz nachweisen und identifizieren lassen³. Aus Bleitetrapivalat entsteht z. B. das tert. Butylradikal, das sich leicht an Hand des charakteristischen Dezetts zu erkennen gibt. Bei Blei-tetracarboxylaten, die in α -Stellung zur Carboxylgruppe ein Wasserstoffatom aufweisen, wandelt sich das primäre Radikal allerdings langsam durch «intramolekulare» Wasserstoffverschiebung unter Bildung eines stabilen Radikals um.

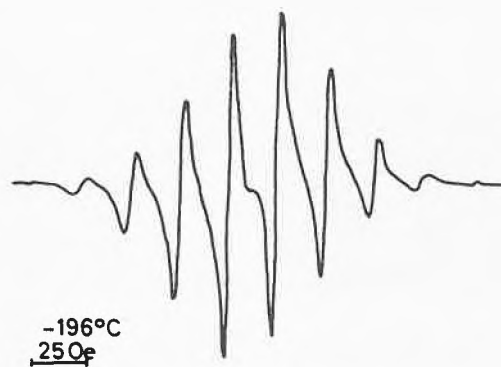
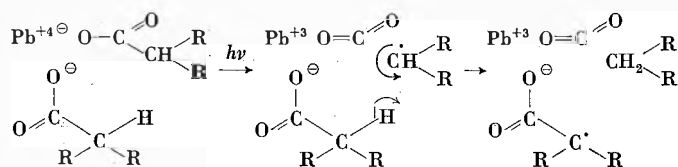
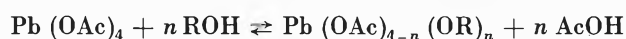


Abb. 2. Blei(IV)-pivalat (10 min bestrahlt). Primäres Radikal



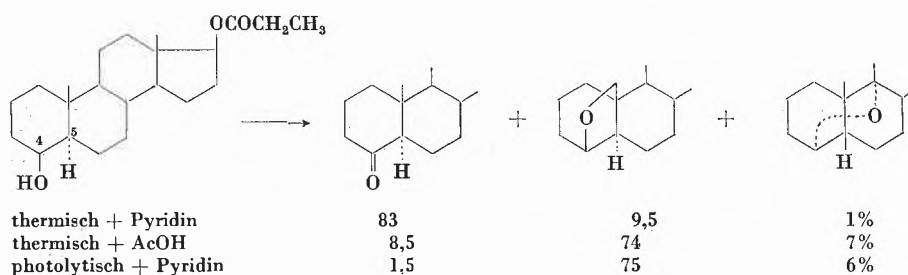
Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß es sich bei der photolytischen Decarboxylierung von Blei-tetra-carboxylaten eindeutig um eine Radikalreaktion handelt. Wegen der Selektivität und den milden Reaktionsbedingungen ist diese Reaktion auch präparativ von Bedeutung.

Da Alkoholate am Sauerstoff eine größere Elektronendichte aufweisen als Carboxylate, sollte die Übertragung eines Elektrons von Sauerstoff auf Blei^{IV} in einem Blei^{IV}-Alkoholat leichter sein als im Blei^{IV}-tetraacetyl. Dies ist vom experimentellen Standpunkt aus äußerst vorteilhaft, da es bis heute nicht gelungen ist, Bleitetraalkoholate zu isolieren. Hingegen stellt sich in einer Lösung, die neben Bleitetraacetat einen Alkohol enthält, folgendes Gleichgewicht



ein. Da sowohl bei der thermischen als bei der photochemischen Aktivierung der Elektronentransfer vom Alkoholat aus schneller erfolgt, verhält sich diese Lösung wie ein Blei^{IV}-Alkoholat. Dies geht aus Unmittelbarem daraus hervor, daß bei solchen Reaktionen fast kein Kohlendioxid entwickelt wird. Es entstehen also keine Acyloxyradikale.

Die intramolekularen Reaktionen, die bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Alkohole, insbesondere auf Steroidalkohole, beobachtet wurden, haben wir vor einiger Zeit bereits zusammenfassend dargestellt⁴. Wesentlich ist in unserem Zusammenhang lediglich die Tatsache, daß besonders bei der photolytischen Zersetzung in hoher Ausbeute durch Übertragung eines Elektrons vom Sauerstoff auf Blei Oxyradikale entstehen und die gleichzeitige Übertragung zweier Elektronen fast völlig unterdrückt werden kann. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor⁵:



Die Katalyse der Zersetzung durch Pyridin liefert als Hauptprodukt (83%) das Keton. Die Base dürfte die Ablösung des 4 α -Protons begünstigen, und es liegt also eine ionische Reaktion unter gleichzeitiger Übertragung zweier Elektronen vor, welche weitgehend analog dem Zerfall der Chromsäureester sekundärer Alkohole zu Ketonen abläuft. Unter sauren Bedingungen oder photolytisch erhält man in etwa 75% Ausbeute den 4 β ,19-Äther; daneben entsteht aber in etwa 7% Ausbeute der isomere 4 α ,9 α -Äther. Der 4 β ,19-Äther könnte an sich auch aus einem Oxenium-Kation (O⁺) durch Insertion in die CH-Bindung an C19 entstehen, obschon solche Reaktionen bisher auch in Solvolysereaktionen von Peroxiden, bei denen Sauerstoff-Kationen intermediär auftreten könnten, nie eindeutig nachgewiesen werden konnten. Das konstante Verhältnis der beiden Äther unter allen drei angegebenen Reaktionsbedingungen weist aber eindeutig auf einen gemeinsamen Vorläufer beider Äther hin. Für den 4 α ,9 α -Äther kommt als Vorstufe aber nur das Oxyradikal und nicht das Kation in Frage. Der 4 α ,9 α -Äther kommt nämlich durch eine reversible Spaltung der 4,5-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu einem Aldehyd und einem zweiten Fragment zustande, bei dem es sich nur um ein Kohlenstoffradikal handeln kann. Nur dieses ist fähig, sich am C-Ende des Aldehyds (unter gleichzeitiger Umkehrung der Konfiguration an beiden Zentren 4 und 5) wieder anzulagern. Eine analoge Reaktionsfolge kann über ein Oxenium-Kation und Carboniumion nicht formuliert werden. Die Photolyse von Bleialkoholaten erweist sich also als eine bequeme, milde und nützliche Methode zur Oxyradikal-Bildung.

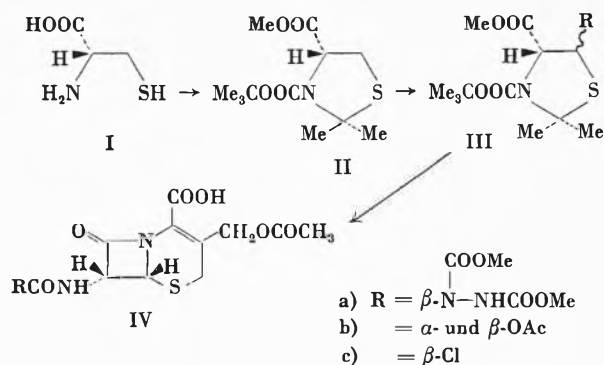
Bisher wurde die Reaktion aber nur für intramolekulare Wasserstoffabstraktionen und Ätherbildungen verwendet, da hier der Ort des Angriffs durch die Konfiguration und Konformation des Ausgangsstoffes weitgehend bestimmt werden kann. Ob die durch Oxydation von Alkoholen mit Blei^{IV}-Salzen erzeugten Oxyradikale auch in bimolekularen Reaktionen Anwendung finden könnten, bei dem bisher Peroxide als Radikalquelle dienen, war nie untersucht worden.

Im Rahmen der Synthese von Cephalosporin-Antibiotika (IV)⁶ standen wir dem Problem gegenüber, im

⁴ K. HEUSLER und J. KALVODA, *Angew. Chem.* 76 (1964) 518; *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 3 (1964) 525.

⁵ K. HEUSLER, *Tetrahedron Letters* 1964, 3975.

⁶ R. B. WOODWARD, K. HEUSLER, J. GOSTELI, P. NAEGELI, W. OP-POLZER, R. RAMAGE, S. RANGANATHAN und H. VORBRÜGGEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 852.



Cystein-Molekül einen neuen Substituenten am Schwefel tragenden Kohlenstoffatom einzuführen. Bevor Versuche in dieser Richtung beginnen konnten, mußten die funktionellen Gruppen des Cysteins I passend geschützt werden. Da wir von Anfang an Radikalreaktionen als Möglichkeiten ins Auge gefaßt hatten, wählten wir Schutzgruppen, die gegenüber solchen Agentien stabil sind. Durch Acetonidbildung, Acylierung mit *t*-Butoxycarbonylchlorid und Methylierung der Carboxylgruppe zu II wurden Schutzgruppen mit insgesamt sechs Methylgruppen eingeführt, die alle Gruppen mit Ausnahme der CH_2 -Gruppe vor dem Angriff fremder Reagentien schützten. Die in ausgezeichneter Ausbeute verlaufende Addition von Azodicarbonester bei 105° zu IIIa, also knapp unterhalb des Zersetzungspunktes der Azoverbindung, war in größeren Mengen nur schwer durchführbar. Versuche zur Substitution über primäre Anlagerungen von elektrophilen Reagentien an Schwefel scheiterten an der durch das Stickstoffatom begünstigten leichten Spaltbarkeit der C-S-Bindung. Kohlenstoff- und Halogenradikale schienen nicht fähig, ein Wasserstoffatom neben Schwefel zu entfernen. Diese Versuche waren allerdings erschwert durch die thermische und Säure-Labilität des Ausgangsstoffes und insbesondere

der erwarteten Endprodukte, z.B. IIIc, die Derivate des α -Amino-malonhalbaldehyds darstellen. Versuche mit leicht zersetzlichen Peroxiden zeigten schließlich, daß Oxyradikale ein Wasserstoffatom neben Schwefel abstrahieren können, doch bereitete das wirkungsvolle Abfangen des gebildeten Kohlenstoffradikals Schwierigkeiten.

Die photolytische Erzeugung von Oxyradikalen aus Alkoholen mit Bleitetraacetat, welche bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann, schien uns deshalb eine geeignete Methode zur Wasserstoffabstraktion. Da dabei in Gegenwart von überschüssigem Bleitetraacetat gearbeitet werden kann, war auch ein Reagens anwesend, das mit gebildeten Kohlenstoffradikalen reagieren konnte, entweder durch Abgabe eines Acetoxylradikals oder durch Oxydation zum Carbonium-ion und Abgabe eines Acetat-anions. Wir wurden in diesen Erwartungen nicht getäuscht. Bestrahlte man eine Lösung des Cysteinderivats II und von Bleitetraacetat in Benzol unter Zusatz eines Alkohols, so erhielt man als Hauptprodukt in fast 60% Ausbeute ein Gemisch der beiden Acetate IIIb, die, wie wir bereits früher zeigen konnten, bei der Hydrolyse die reine *trans*-(β)-Hydroxyverbindung lieferte. Daneben entstand in geringer Menge die durch Reaktion mit dem Alkohol gebildete Alkoxyverbindung sowie eine kleine Menge einer Acetoxylverbindung, in der das Wasserstoffatom α zur Carboxylgruppe ersetzt war. Der Zusatz eines Alkohols ist bei dieser Reaktion absolut notwendig, da sonst keine Alkoxy-Radikale gebildet werden und die Wasserstoffabstraktion nicht erfolgt.

Die durch Elektronenübertragungen auf Metalle erzeugten Oxyradikale verhalten sich also in mancher Hinsicht analog wie die durch Homolyse gebildeten Radikale. Die milden Reaktionsbedingungen bieten sowohl bei intramolekularen als auch in speziellen Fällen bei intermolekularen Reaktionen besondere Vorteile.

Les hydrates de carbone dans la gélatine*

Par J. POURADIER

Centre de Recherches Kodak Pathé, 30, rue des Vignerons, 94-Vincennes (France)

Summary

Originally studied by biologists and biochemists, the carbohydrates existing in collagen and gelatin also interest the gelatin manufacturers and the photographic emulsions makers. Their study has largely developed during the last twenty years.

Besides their important role in biology, carbohydrates act in the cohesion of collagen. They are degraded during the preparation of gelatin (liming or acid treatment), but they are not completely eliminated under the normal conditions of the gelatin manufacture. Under these conditions, gelatins always contain carbohydrate substances: oses, polyoses, mucoproteins, uronic acids ... aldehydes ..., their nature and their concentration depending on the raw materials and on the preparative treatments.

These carbohydrates can react with other components of the gelatin to give new substances, and some of these reactions are discussed.

* Conférence faite le 15 juin 1967 lors de la réunion organisée au « Photographisches Institut » de l'ETH de Zurich à l'occasion du soixantième anniversaire du Professeur H. AMMANN-BRASS.

Etudiés tout d'abord par les biologistes et les biochimistes, les hydrates de carbone contenus dans le collagène et la gélatine ont très rapidement suscité l'intérêt des fabricants de gélatine et d'émulsions photographiques et leur étude a considérablement été développée au cours des deux dernières décennies. Ces études ont fourni des renseignements précieux dont l'intérêt a très largement débordé le cadre initial, mais, au risque de vous paraître pessimiste, je dirai que nous avons à peine dépassé les premiers balbutiements et que de vastes domaines restent inexplorés.

Les hydrates de carbone trouvés dans les gélatines proviennent des matières premières utilisées pour les préparer et pour suivre l'ordre logique nous allons tout d'abord porter notre attention sur le collagène et les substances associées. La présence d'hydrate de carbone dans les os fut, si je ne me trompe, signalée pour la première fois en 1901 par P.B. HAWK et W.J. GIES¹ qui ont isolé à partir d'os de bœuf un mucopolysaccharide complexe. Cette observation a été confirmée depuis lors à plusieurs reprises et les analyses effectuées sur les mucopolysaccharides ainsi extraits ont révélé la présence d'hexosamines^{2, 3, 4, 5, 6} d'acides uroniques^{2, 5, 6} et de divers oses^{2, 6, 7}.

Tableau I. Composition du tissu osseux
(Diaphyse du fémur)

Collagène	18,64 %
Substances minérales	
insolubles dans l'eau chaude	69,66 %
solubles dans l'eau chaude	1,25 %
Complexes protéine-mucopolysaccharide	0,24 %
Protéines autres que le collagène	1,02 %
Graisses	0,00 %
Sucres autres que ceux des mucopolysaccharides	0,00 %
Eau (séchage à 105°)	8,18 %

Tableau II. Composition du complexe
protéine-mucopolysaccharide

Acides aminés (absence d'hydroxyproline)	
Glucosamine	1,23 % *
Galactosamine	7,67 % *
Acide uronique (galacturonique ou glucuronique)	≥ 3,0 %
Mannose	
Galactose	
Xylose ?	
Soufre (à l'état de sulfate)	1,63 %

* Ces valeurs ne tiennent pas compte des pertes pendant l'hydrolyse. Après correction, on obtient pour Glucosamine + Galactosamine = 12,1 %.

¹ P.B. HAWK et W.J. GIES, *Amer. J. Physiol.* 5 (1901) 387.

² H. HISAMURA, *J. Biochem.* (Tokyo) 28 (1938) 473.

³ H. MASAMUNE, Z. YOSIZAWA et M. MAKI, *Tohoku J. Exper. Med.* 53 (1951) 237.

⁴ H. J. ROGERS, *Nature* 164 (1949) 625.

⁵ H. J. ROGERS, cité par J. E. EASTOE⁶.

⁶ J. E. EASTOE et B. EASTOE, *Biochem. J.* 57 (1954) 453-9.

⁷ J. BEEK, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 27 (1941) 507-17.

Bien que les analyses n'aient généralement fourni que des résultats qualitatifs ou semi quantitatifs il est intéressant, pour fixer les idées et permettre une comparaison avec les données relatives à la gélatine, de donner quelques valeurs. Pour ce faire nous considérerons les travaux de J. E. EASTOE et B. EASTOE⁶ qui sont probablement les plus complets (tableaux I et II).

Calculée d'après les données des tableaux II et III, la teneur globale en hexosamines de l'os analysé était de l'ordre de 0,03 %. Cette valeur est assez proche de celles (0,1 à 0,25 %) obtenues par H. J. ROGERS⁴ en analysant des fémurs humains et dans la mesure où l'on peut généraliser ces quelques résultats il apparaît que la teneur en hexosamines des os durs varie dans un intervalle relativement étroit autour de 0,1 %.

Ces hexosamines sont probablement combinées, tout au moins partiellement, et la présence de soufre (1,63 %) à l'état de sulfate dans le complexe protéine-mucopolysaccharide extrait par EASTOE semble montrer qu'une portion importante du polysaccharide est constituée par du sulfate de chondroïtine. Cette observation renforce les conclusions des travaux antérieurs de H. HISAMURA² et H. J. ROGERS⁴ et de nombreuses publications plus récentes prouvent que la présence de sulfate de chondroïtine dans les os est un phénomène général.

Le sulfate de chondroïtine a également été signalé dans les cartilages^{8, 9, 10, 11...} et dans les peaux^{12, 13, 14...} où il est parfois accompagné par des substances de structures apparentées, telles les acides hyaluroniques^{13, 14, 15, 16, 17...} A l'encontre de ces observations, on doit cependant signaler que R. CONSDEN¹⁸ d'une part, J. H. BOWES *et al.*¹⁹ d'autre part, n'ont décelé aucun acide uronique dans des polysaccharides extraits de tissus sous-cutanés ou de peaux de veaux. Ils y ont par contre trouvé une quantité relativement importante de sucres aminés et principalement de glucosamine qui constituait l'élément prépondérant de la fraction non protéique. Ceci nous conduit à revenir en arrière et à rappeler que J. E. EASTOE et B. EASTOE⁶ ont au contraire trouvé plus de galactosamine que de glucosamine dans les os qu'ils avaient analysés et le rapprochement

⁸ H. G. BRAY, J. E. GREGORY et M. STACEY, *Biochem. J.* 38 (1944) 142-6.

⁹ S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.* 43 (1948) 387-97.

¹⁰ B. F. MATTHEWS, *Brit. Med. J.* II (1953) 660-1; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 12593 c.

¹¹ G. BERNARDI, C. CESSI et L. GOTTI, *Experientia* 13 (1957) 465-6; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 17465 d.

¹² I. AIZAWA, *Tohoku J. Exper. Med.* 65 (1957) 357-81; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 2958 c.

¹³ G. LOEWI, *Biochim. Biophys. Acta* 52 (1961) 435-40.

¹⁴ G. D. KATSI, *Visn. Sil's'kogospodar. Nauki* 7 (1964) 102-3; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 4409 a.

¹⁵ E. CHAIN et E. S. DUTHIE, *Brit. J. Exper. Path.* 21 (1940) 324-38.

¹⁶ C. RIZZOLI, *Dermatologica* 103 (1951) 349-64.

¹⁷ S. SCHILLER et A. DORFMAN, *Nature* 185 (1960) 111-2.

¹⁸ R. CONSDEN, *Nature and Structure of Collagen*, J. I. RANDALL (ed.) Butterworths, 1953, p. 196-8.

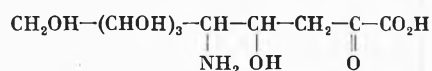
¹⁹ J. H. BOWES, R. G. ELLIOT et J. A. MOSS, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, G. STAINSBY (ed.), Pergamon Press, 1958, p. 71-5.

des deux observations met nettement en évidence la diversité de compositions des différentes matières premières servant à la préparation des gélatines.

Les peaux renferment également des sucres neutres parmi lesquels on peut citer le ribose, le désoxyribose, le fucose, le mannose, le glucose, le galactose...^{7, 18, 20, 21}.... D'après W.G. GRASSMANN et H. SCHLEICH²¹ et d'après J. BEEK⁷, les deux derniers oses, c'est-à-dire le glucose et le galactose, seraient en quantités approximativement équivalentes, ce qui suggérerait qu'ils sont associés en un disaccharide (lactose). Mais cette conclusion est contestée par d'autres auteurs^{22, 23}... qui, tenant compte de la similitude de réponse de tous les aldohexoses vis-à-vis des réactifs analytiques utilisés, pensent qu'il ne faut pas accorder trop de crédit aux résultats obtenus.

Parmi les sucres neutres existant dans les peaux, j'ai signalé il y a quelques instants le ribose et le désoxyribose. Ces deux pentoses sont des microconstituants très importants, car ils sont liés aux acides nucléiques, et ont de ce fait un rôle biologique et photographique considérable. Je les passerai cependant volontairement sous silence, car le Professeur H. AMMANN-BRASS a organisé sur ce sujet à Berne au mois de mars dernier une réunion de discussions extrêmement intéressante à laquelle plusieurs d'entre Vous ont participé et il me paraît préférable d'éviter des redites qui prolongeraient inutilement mon exposé.

L'attention a récemment été attirée sur une nouvelle classe d'hydrates de carbone qui accompagnent le collagène dans les os et les peaux, à savoir les acides sialiques. Ces acides sont des dérivés de l'acide neuraminique auquel on attribue la formule



Isolés pour la première fois en 1936 par G. BLIX²⁴ à partir de mucine de bœuf les acides sialiques, et des composés de structures voisines, ont été trouvés par la suite dans de nombreuses substances biologiques et en particulier dans des collagènes de peau^{25, 26, 27, 28} où le dérivé le plus abondant est l'acide N-acétylneuraminique^{25, 26}. La teneur en acides sialiques dans ces matériaux est généralement inférieure à 0,1% mais peut atteindre et même dépasser 0,2% dans certains cas (peaux de veaux...).

Bien que les hydrates de carbone que nous venons d'envisager ne soient pas les seuls qui aient été décelés dans les peaux et les os, il y a lieu d'arrêter ici l'énumération et de porter l'attention sur le tableau récapitulatif (tableau III) qui résume les données essentielles à l'intelligence de cet exposé.

Tableau III. Hydrates de carbone associés au collagène des mammifères*

I. Polysaccharides		
Mucopolysaccharides		
Acides polyuroniques		
Acides hyaluroniques		
Sulfate de chondroïtine		
donnant par hydrolyse		
Sucres neutres	Sucres aminés	Acides uroniques
Fucose	Glucosamine	Acide glucuronique
Mannose	Galactosamine	Acide galacturonique
Glucose		
Galactose		
II. Acides sialiques		
principalement Acide N-acétyl neuraminique		
III. Acides nucléiques (Ribose et désoxyribose)		

* Les proportions relatives de ces différentes substances dépendent de l'origine du prélèvement, certaines d'entre elles pouvant même être absentes.

Les hydrates de carbone ont un rôle biologique important qu'il ne m'appartient pas d'envisager, néanmoins, je dois signaler qu'ils interviennent dans la cohésion du collagène^{9, 29, 30}... et que plusieurs auteurs dont R. REED³¹ ont admis qu'en libérant les fibres, leur rupture lors du chaulage est une étape essentielle de la fabrication des gélatines.

Si après ce bref aperçu sur les hydrates de carbone associés aux collagènes, nous envisageons maintenant les microconstituants hydrocarbonés des gélatines, nous constatons que la situation est beaucoup plus complexe car, à côté de toutes les substances existant dans les matières premières, nous rencontrons dans les gélatines des produits de dégradation dont la nature et la concentration dépendent des matières premières employées et des conditions de traitement.

Il serait très séduisant d'expliquer intégralement les transformations subies par les hydrates de carbone lors de la fabrication de la gélatine et de préciser le mécanisme de leur évolution, mais ce projet est à l'heure actuelle beaucoup trop présomptueux et plus modestement, je me contenterai de présenter quelques cas simples dont on a pu, sinon établir la filiation complète, du moins élaborer le schéma de l'évolution. Pour ce faire, nous reconsidérerons les principaux hydrates de

²⁰ I. BANGA, J. BALÓ et D. SZABÓ dans *Collagen* 1962, 305-9, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²¹ W. GRASSMANN et H. SCHLEICH, *Biochem. Z.* 277 (1935) 320-8.

²² J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. PIMONT, *Bull. Soc. Chim. France* 20 (1953) 1072-3.

²³ H. W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 6 (1958) 170-5.

²⁴ G. BLIX, *Z. physiol. Chem.* 240 (1936) 43.

²⁵ C. DEASY, *Collagen* 1962, 397-400, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²⁶ EYLAR, cité par K. T. JOSEPH et S. M. BOSE, *Collagen* 1962, 395, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²⁷ C. DEASY, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 57 (1962) 116-20.

²⁸ S. M. BOSE, *Biophys. Acta* 74 (1963) 265-74.

²⁹ J. H. BOWES, R. G. ELLIOTT et J. A. MOSS, *Nature and Structure of Collagen*, editor: J. T. RANDALL, Butterworths, 1953, p. 199-207.

³⁰ H. HÖRMANN, *Leder* 11 (1960) 173-9.

³¹ R. REED, *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 37 (1953) 75-81.

carbone accompagnant le collagène et comparerons avec les produits trouvés dans les gélatines*.

La présence d'acides sialiques dans les gélatines photographiques a été découverte par H.W. WOOD³² qui a montré que leur teneur varie suivant les échantillons entre 50 et 300 p.p.m. Si l'on se souvient que cette teneur dans les principales matières premières employées pour la fabrication des gélatines est de l'ordre de 500 à 2000 p.p.m., on voit qu'une proportion importante de l'acide sialique des matériaux initiaux a disparu au cours des traitements.

Il en est de même des sucres neutres et aminés dont la teneur dans les gélatines terminées est significativement inférieure à celle des collagènes de départ^{21, 23, 33}. Les pertes se produisent principalement pendant les traitements acides et alcalins, car polysaccharides et mucopolysaccharides sont instables aux pH utilisés. Lorsque la dégradation est suffisante les produits formés diffusent dans le collagène gonflé et se dissolvent dans les bains de traitement qui entraînent ainsi à chaque renouvellement une certaine quantité d'hydrates de carbone. L'élimination dépend des conditions de traitement et les gélatines préparées par voie acide retiennent généralement une plus forte proportion des mucoprotéines du collagène initial que les gélatines chaulées³⁴. Ces dernières peuvent avoir perdu jusqu'aux deux tiers des substances hydrocarbonées initialement présentes³⁵ et d'après les analyses faites sur des matériaux chaulés la teneur en sucre décroît considérablement au cours des premiers jours de traitement (cf. tableau IV). Simultanément les bains s'enrichissent en hydrates de carbone et l'analyse d'eaux de chaulage usagées a révélé

la présence de quantités relativement importantes d'aldéhydes³⁷.

Dans les conditions normales de fabrication l'élimination des hydrates de carbone n'est jamais complète et les gélatines commerciales renferment toujours:

- a) des sucres non dégradés
- b) des substances hydrocarbonées dérivées des sucres

Les principaux sucres trouvés dans les gélatines sont le galactose et le glucose, ce dernier en moindre quantité²³, les hexosamines³⁸ et polyhexosamines³⁹, les uronides^{37, 38, 40}, le ribose et le désoxyribose^{41, 42}. A l'exception des deux pentoses, les sucres sont généralement associés à une molécule protéique dont la composition diffère de celle du collagène et de la gélatine. Ils constituent des mucoprotéines, qui d'après A.A. LEACH³⁸ seraient de deux types dérivant de substances apparentées existant dans les tissus conjonctifs. La teneur en ces mucoprotéines, qui dépend de l'origine de la gélatine considérée, serait d'après les quelques analyses dont les résultats ont été publiés de l'ordre de 0,1 à 0,2% et pourrait dans certains cas atteindre et même dépasser 0,3%^{34, 38, 43}.

Des essais effectués sur des gélatines diversement hydrolysées ont montré qu'une partie des sucres est labile et réagit aisément, tandis que le reste est dissimulé et doit être libéré par une hydrolyse préalable pour pouvoir réagir. Cette observation suggère l'existence de liaisons d'énergies différentes, les composés réactifs étant probablement libres ou tout au moins faiblement liés, les autres étant attachés beaucoup plus énergiquement à la molécule protéique^{37, 40}. Il a été constaté par exemple, en étudiant la cinétique de réaction du naphto-résorcinol, que certaines gélatines contenaient des acides uroniques de réactivités variées, les uns réagissant immédiatement, alors que les autres ne se manifestaient qu'après un chauffage d'une heure à 100°C en milieu chlorhydrique 2,5 M. Cette dissimulation temporaire doit provenir de l'état structural et il est loisible de supposer que les «précurseurs d'acides uroniques» sont des acides polyuroniques ou hyaluroniques qui ne peuvent réagir qu'après avoir subi une dépolymérisation poussée*. Les polyuronides ainsi décelés dans les gélatines ont des origines diverses: certains préexistaient dans les matières premières tandis que d'autres sont apparus au cours de la fabrication. Les proportions relatives des deux fractions dépendent naturellement des techniques

Tableau IV

Durée du chaulage (jours)	Sucre % Collagène de peau ³⁶	Osséine ³⁵
0	0,95	0,65
7	0,82	
10		0,38
14	0,68	
30		0,34
50		0,25
70		0,23
90		0,23

* L'usage a prévalu pendant plusieurs années de distinguer dans les gélatines quatre constituants: protéines, protéoses, peptones, aminoacides. Cette classification correspondait à des variations de propriétés physiques et devait traduire des états de polymérisation différents mais ne correspondait absolument pas à des variations de propriétés chimiques. Il faut se méfier de ces désignations qui peuvent prêter à confusion, en particulier, on ne doit pas déduire de la désignation «ose» que les protéoses sont des hydrates de carbone ou des substances complexes associant des protéines et des sucres.

³² H.W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 8 (1960) 151-4.

³³ H.W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 6 (1958) 91-6.

³⁴ A. COURTS, *Biochem. J.* 73 (1959) 600-3.

³⁵ E.A. ZIMKIN, YA.B. DEVYATOV et A.G. MAKRAKOV, *Zh. Prikl. Khim.* 38 (1965) 2581-5; *J. Appl. Chem. USSR* 1965, 2518-21.

³⁶ J.N. BLAKE et F.H. PLASTER, *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 34 (1950) 177-86.

* Ces «précurseurs d'acides uroniques» ne dérivent probablement pas du sulfate de chondroïtine car il n'a pas été décelé d'hexosamines dans les gélatines considérées⁴⁰.

³⁷ J.M. LANDUCCI, Thèse, Paris 1955; *Ann. Chim.* 10 (1955) 1061-118.

³⁸ A.A. LEACH, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 367-72.

³⁹ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 35 (1964) 145-57.

⁴⁰ A.M. VENET, J. POURADIER et J.M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 1325-9.

⁴¹ A.M. VENET et J. POURADIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 922-8.

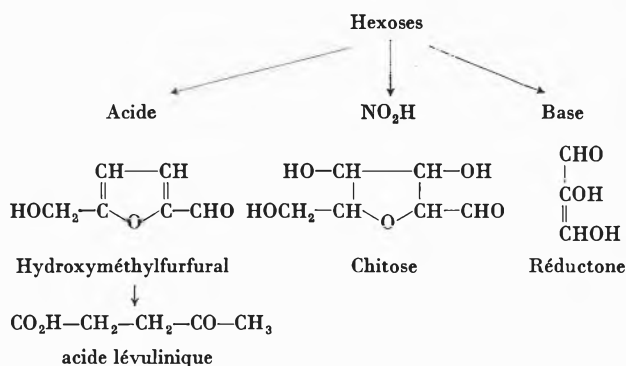
⁴² J. POURADIER et A.M. ACCARY, *Sci. Ind. Phot.* [2] 31 (1960) 301-3; *Collagen* 1962, 411-7, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

⁴³ A.A. LEACH, *Biochem. J.* 74 (1960) 61-71.

de fabrication et les traitements oxydants, effectués en vue d'améliorer l'inertie photographique de la gélatine, provoquent parfois une augmentation notable de la teneur en polyuronides, probablement aux dépens des polyoses neutres⁴⁰.

Nous allons maintenant abandonner les sucres que, malgré des dépolymérisations probables ou certaines, nous avons considérés comme non dégradés, et nous allons porter notre attention sur les produits résultants de la dégradation poussée des hydrates de carbone associés au collagène. Ces produits de dégradation sont nombreux et leur étude est compliquée par leur grande réactivité qui les rend aptes à se combiner avec les divers groupes libres de la gélatine. Par malchance, moins heureux que Thésée, nous ne disposons pas du fil d'Ariane pour nous guider dans ce labyrinthe chimique, et nous devons nous contenter de quelques observations dispersées pour orienter nos conclusions.

De multiples réactions sont susceptibles d'intervenir lors de la dégradation des sucres et les premiers stades sont probablement bien représentés par les trois équations suivantes^{44, 45}.



Ces composés instables se décomposent à leur tour, et le schéma du tableau V, emprunté à la thèse de J.M. LANDUCCI³⁷, donne une idée des principales réactions possibles.

Les termes ultimes de ces dégradations sont des acides ou des diacides (acide formique, acide oxalique) mais, remarque importante, il se forme intermédiairement des composés doués d'un pouvoir réducteur énergique en particulier des aldéhydes et des cétones.

La présence d'aldéhydes* dans les gélatines a été mentionnée pour la première fois en 1950 par A. STEIGMANN⁴⁶ dans une publication qui peut être considérée comme l'instigatrice des recherches effectuées depuis lors sur ce sujet. L'élan étant donné, les études furent poursuivies

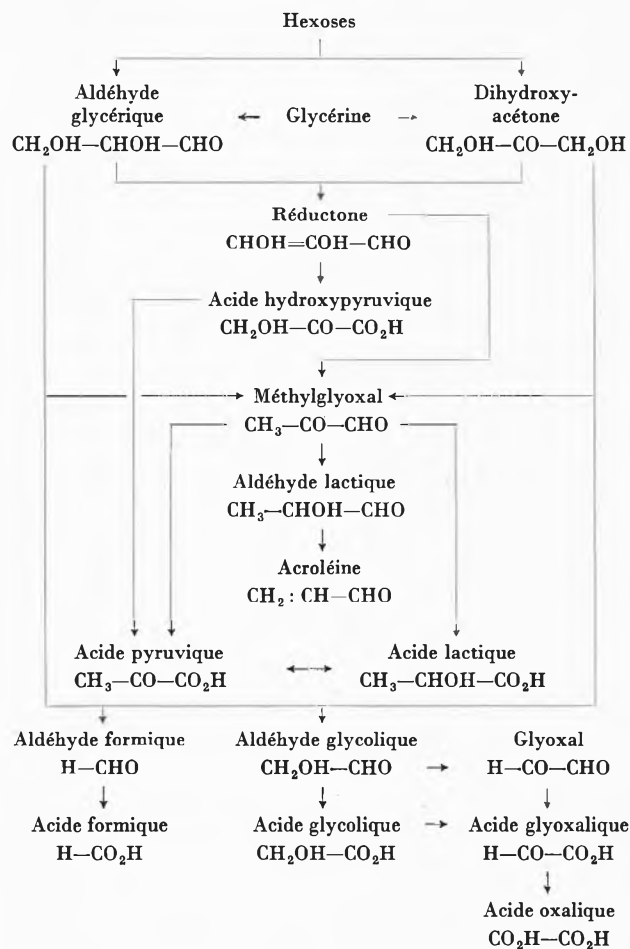
* Bien qu'ils ne répondent pas à la définition chimique des aldéhydes il est d'usage lorsqu'on considère les microconstituants des gélatines de grouper sous le nom d'aldéhydes divers composés réducteurs portant un groupe $>\text{C}=\text{O}$.

⁴⁴ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 22 (1951) 441-53.

⁴⁵ *Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTHMER), Interscience, 1954, Vol. 13, p. 263.

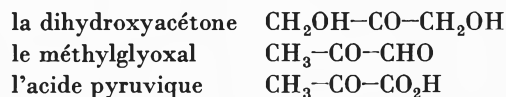
⁴⁶ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 21 (1950) 10-6.

Tableau V



dans plusieurs laboratoires et il est vite apparu que les aldéhydes décelés étaient les mêmes dans toutes les gélatines analysées, quels que soient leur provenance (peaux ou os de bovidés, peaux de porc, peaux de lapin, peaux de chèvre...), leur mode de préparation (chaulage ou voie acide) et les traitements subis (démminéralisation, traitement au charbon actif, aux peroxydes). Seules la quantité globale et la labilité des aldéhydes présents varient d'une gélatine à l'autre⁴⁷.

D'après des études colorimétriques et chromatographiques les principaux aldéhydes retenus par les gélatines sont³⁷:



Ces composés sont en majeure partie, sinon en totalité, retenus très solidement et ne peuvent être extraits sans dégradation préalable des matières protéiques. Les liaisons impliquées, dont l'énergie est de l'ordre de 11 kcal · mole⁻¹,³⁷ intéressent très probablement les groupes

⁴⁷ J. POURADIER et A.M. VENET, *Bull. Soc. Chim. France* 19 (1952) 347-50; *Sci. Ind. Phot.* [2] 23 (1952) 303-7.

amines libres de la gélatine et parmi eux les α -aminés situés en bout de chaînes⁴⁸. Le blocage par un aldéhyde de certains groupes NH_2 terminaux mérite de retenir notre attention quelques instants car si, comme il est généralement admis, ces aldéhydes préexistent dans le collagène, leur présence en bout de chaînes implique qu'ils font parties intégrantes de la molécule de collagène, au même titre que les acides aminés. Cette hypothèse, pour le moins révolutionnaire, a été discutée à plusieurs reprises, mais à ma connaissance aucun argument péremptoire n'a permis de l'établir ou de la réfuter.

A moins d'effectuer des séparations longues et compliquées, les aldéhydes associés aux gélatines ne peuvent être dosés individuellement et l'ambition de l'analyste doit être limitée à l'obtention d'une teneur globale. Cette teneur dépend de la provenance de la gélatine et des traitements subis et, pour donner une idée de l'éventail de variation possible, on a rassemblé ci-après quelques valeurs extrêmes publiées par différents auteurs.

Tableau VI. Teneurs en aldéhydes (p.p.m.)

Exprimée en	min.	max.	Ref.
Méthylglyoxal	30	300	48
Glyceraldéhyde	170	600	48
Glyoxal	290	≥ 600	50

Ce qui correspond à un pouvoir réducteur compris entre 1 et $20 \cdot 10^{-6}$ électron gramme / gramme de gélatine.

Ces résultats appellent deux remarques :

- Dans l'ignorance où nous sommes de la nature exacte des aldéhydes associés aux gélatines, et à fortiori de leurs proportions, on ne peut calculer la masse des composés aldéhydiques présents et la seule donnée analytique rigoureuse serait la teneur en groupes >C=O . Mais ce mode de représentation est peu parlant pour les non-initiés et, afin de simplifier l'énoncé de leurs résultats, les auteurs ont assimilé l'ensemble des aldéhydes présents à un aldéhyde unique choisi arbitrairement.
- Une étude critique des techniques analytiques employées révèle des déficiences susceptibles de provoquer des erreurs regrettables.

Il apparaît par exemple que les titrages oxydoréducteurs à potentiel contrôlé ne sont pas spécifiques des aldéhydes et que les résultats obtenus risquent d'être erronés par excès. Les méthodes colorimétriques sont également critiquables, car elles impliquent un étalonnage préalable avec un aldéhyde dont la réactivité

peut différer notablement de celles des composés réellement présents. Dans ces conditions les valeurs du tableau VI doivent être retenues avec circonspection car elles sont plus des indications d'ordre de grandeur que des données absolues.

Il est évident, d'après ce qui a été dit tout au long de cet exposé, que les aldéhydes ne sont pas les seuls réducteurs associés aux gélatines et que d'autres composants appartenant à différentes familles chimiques (oses, polyoses..., uronides..., sucres aminés..., méthionine...) sont susceptibles d'intervenir dans des réactions d'oxydo-réduction. En raison de leur grande diversité de constitutions, ces composés présentent des caractères réducteurs variés et tandis que les uns ne réagissent qu'en présence d'oxydants énergiques, les autres sont capables de réduire des produits moins actifs. Dans ces conditions, la proportion des réducteurs efficaces est fonction de la réactivité de l'oxydant en présence et le pouvoir réducteur d'une gélatine est d'autant plus élevé que l'oxydant utilisé pour le mesurer est plus énergique. La durée de réaction intervient également et après ces quelques considérations il est inutile d'insister sur l'impossibilité de définir un pouvoir réducteur intrinsèque. Qui plus est, on ne doit pas oublier que les pouvoirs réducteurs mesurés n'ont de signification que si les conditions expérimentales adoptées pour les mesures sont parfaitement définies.

Les oxydants les plus employés sont : le nitrate d'argent qui est utilisé pour la mesure du Pouvoir VOGEL⁵¹, l'iode⁵², le ferricyanure⁵³, le chromate de potassium³⁷, les sels auriques...⁵⁴ Ces derniers conduisent probablement aux valeurs les plus élevées du pouvoir réducteur et la compilation de tous les résultats dont je dispose montre que les gélatines photographiques, à moins de traitements exceptionnels, réduisent de 20 à 70 μMole d'or aurique par gramme^{54, 55, 56}. Si l'on tient compte que la réduction nécessite deux électrons pour amener l'or aurique (Au^{+3}) à l'état aureux (Au^+) on voit que la gélatine cède de 40 à 140 10^{-6} électrongramme/gramme.

Le rapprochement de ces valeurs avec celles afférentes aux aldéhydes est très significatif car il montre que les aldéhydes ne constituent qu'une petite partie des réducteurs présents (environ le dixième). Dans ces conditions leur intervention* lors de la sensibilisation à l'or ne peut être imputée qu'à leur grande réactivité.

La réactivité des hydrates de carbone se manifeste également vis-à-vis des autres constituants de la gélatine et les réactions qui en résultent sont responsables de la

* Action qui a été contestée par certains auteurs.

⁵¹ H. W. VOGEL, *Eder's Jahrbuch Photo* 10 (1899) 476.

⁵² S. KIKUCHI et T. FUJII, *J. Soc. Sci. Phot. Japan* 11 (1947) 7-10; *Sci. Ind. Phot.* [2] 21 (1950) 100-1.

⁵³ A. BIČYCHIN, A. SEHLIK, B. KOVAŘIK et C. HALAMEK, *Průhled Foto. Filmové Techn.* 5 (1952) 12-6; *Sci. Ind. Phot.* [2] 25 (1954) 407.

⁵⁴ J. POURADIER, A. M. MAILLIET et B. CERISY, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 469-75.

⁵⁵ H. HIRSCH, communication personnelle.

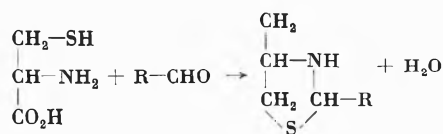
⁵⁶ J. POURADIER et M. C. GADET, résultats non publiés.

⁴⁸ J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. DURANTE, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, editor: G. STAINSBY, Pergamon Press, 1958, p. 62-7.

⁴⁹ J. N. ARMES, *J. Phot. Sci.* 14 (1966) 143-8.

⁵⁰ A. AELVOET et R. VINCENT, *Communication de la Compagnie Rousselot à l'Internationale Arbeitsgemeinschaft zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen*, Bern 1967.

formation de produits nouveaux. A. STEIGMANN⁴⁴ a montré par exemple que les aldéhydes réagissent avec la cystéine (apportée par des protéines étrangères accompagnant le collagène) et forment de l'acide thiazolidine-4-carboxylique:



Ce cas de réaction entre constituants de la gélatine n'est pas isolé et si nous n'en connaissons que quelques-uns avec certitude, nous en soupçonnons beaucoup d'autres. En raison de leurs répercussions, ces interférences nous obligent à repenser le problème général de l'action photographique des gélatines et à réviser nos conceptions sur les modes d'études des constituants actifs. Il ne faut plus les examiner isolément, mais au contraire les envisager dans leur conjoncture.

Si vous me permettez une analogie mathématique, je dirai que nous sommes actuellement en présence d'un ensemble comportant de nombreuses variables interdépendantes, dont nous avons précisé quelques aspects, mais dont nous ignorons les relations fondamentales. Dans ces conditions, compte tenu de la complexité des

systèmes qui interfèrent, il devient évident que, sauf coup de chance inespérée, nous ne ferons avancer nos connaissances qu'en accumulant les observations systématiques. Ces recherches devant envisager conjointement la composition chimique et les propriétés photographiques, il faudra faire appel simultanément aux techniques analytiques classiques et aux méthodes étudiées spécialement en vue de leur application aux gélatines. Parmi ces dernières, la méthode néphélométrique universellement connue, que nous devons au Professeur H. AMMANN-BRASS, jouera certainement un rôle prépondérant, car elle fournit rapidement, avec un appareillage simple, des renseignements précieux sur les caractéristiques photographiques des échantillons analysés.

Je ne sousestime pas la somme de travail qui reste encore à fournir et si nous sommes appelés à rencontrer encore bien des déboires je suis cependant intimement persuadé que ces recherches seront rentables et qu'elles ouvriront, tant aux biochimistes qu'à ceux qui s'intéressent plus directement à la gélatine, des horizons nouveaux. Aussi, souhaiterai-je en terminant que le groupe de travail organisé et animé par le Professeur H. AMMANN-BRASS, et dont je m'honore de faire partie, poursuive avec toujours autant de foi et de succès ses travaux si efficacement débutés.

Carl Emanuel Brunner (1796–1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner Hochschule

VON BEREND STRAHLMANN

Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern

Am 1. Mai 1812 wurde an der 1805 reorganisierten Berner Akademie, der Vorläuferin der 1834 gegründeten Universität, ein eigener Katheder für allgemeine, technologische und pharmazeutische Chemie errichtet¹. Bereits 1811 sollte der Lehrstuhl für Physik und Chemie, den seit dem 10. Mai 1805 Professor JOHANN HEINRICH BECKH (* 14. März 1773 in Thun, † 13. Dezember 1811 in Thun) innehatte, getrennt werden und J. H. BECKH die Professur der Chemie erhalten, «zu welchem Ende ein eigentliches chemisches Laboratorium eingerichtet werden sollte».² J. H. BECKH war ein Schüler von JOHANN GEORG TRALLES (* 15. Oktober 1763 in Hamburg, † 18. November 1822 in London), der als einer der «besten Köpfe seiner Zeit» 1785 zum Unter-

richt in Mathematik und Experimentalphysik und «auf Verlangen hin auch Chemie» für Bern «entdeckt» und nach einer Probelektion mit Experimenten mit «dephlogistisierter Luft» (Sauerstoff) als Professor angestellt worden war³. J. G. TRALLES sollte nicht nur ein «heiteres und wohlgelegenes Auditorium, nebst einem Zimmer für physikalische Instrumente», sondern auch «eine Kammer zu einem chimischen Laboratorio»⁴ erhalten, zu der es aber nach Erfüllung der andern Wünsche wohl nicht mehr langte. Dieser bedeutende, aber auch revolutionäre Kopf nahm 1803 nach dem Sturz der Helvetik seinen Abschied von Bern.

Für den durch den Tod J. H. BECKHS unbesetzten neugeschaffenen Lehrstuhl und das geplante chemische Laboratorium wurde am 1. Mai 1812 der schon seit 8. Mai 1807 in der Akademie als Dozent für pharma-

¹ Staatsarchiv Bern (St. A. Be): B III 911, S. 184–6. Die Akademie entwickelte sich aus der 1528 gegründeten Theologenschule, an der als «Obere Schule» weitere Lehrstühle, u. a. für Mathematik, eingerichtet wurden (siehe Zeittafel).

² St. A. Be: B III 910, S. 370; über J. H. BECKH: R. WOLF, *Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz*, Band 4, S. 197–8, Orell & Füßli, Zürich 1862.

³ St. A. Be: B III 885, S. 105, 116 ff.; J. H. GRAF, *Der Mathematiker Johann Georg Tralles*, Sammlung Bernischer Biographien, Band 1, S. 526–44, K. J. Wyss, Bern 1886.

⁴ St. A. Be: B III 885, S. 126.

zeutische Chemie wirkende Apotheker PHILIPP FRIEDRICH BECK von Unterschwandorf, Burger zu Murten, gewählt⁵. Als Laboratorium «ad interim» hatte sein Vorgänger, Professor J.H. BECKH, im Juni 1810 «in Herr Tillmanns Hause neben der Münze», eine Küche und zwei Zimmer mieten können⁶. P.F. BECK konnte



Abb. 1. CARL EMANUEL BRUNNER (Ölbild von DIETLER, 1847, im Besitz der Familie Brunner), * 25. Januar 1796 in Bern, † 22. März 1867 in Bern, 1821 bis 1834 Professor der Chemie und Pharmazie an der Akademie und von 1834 bis 1861 an der Hochschule in Bern

am 9. Januar 1818 noch ein Zimmer samt Küche als Schlafzimmer für seinen Knecht und Aufbewahrungsort der Glasgerätschaften beziehen, «so lange als das chemische Laboratorium an kein bequemerer Locale verlegt werden wird». ⁷ Das nicht viel «bequemere Local» wurde 1819 im Akademiegebäude, im alten Kloster, gefunden. Im Sitzungsbericht des Curatels der Akademie vom 16. Juni 1819 über das alte Klostergebäude hieß es⁸: «... das Laboratorium für die Chemie eine unentbehrliche Anstalt für das Studium, dieser heut zu Tage für

jede Art von Industrie so wichtigen und nützlichen Wissenschaft, mußte wegen gänzlichem Mangel irgend eines andern schicklichen Locales in die Küche verlegt, die dabey liegenden Zimmer aber, theils zu einem Hörsaal, theils zur Aufbewahrung von Instrumenten und Gerätschaften verwendet werden.» Das «Laboratorium» war jedoch nur lebensfähig mit der von P.F. BECK betriebenen Apotheke, dem Verkauf von Farben, Firnis und dergleichen, mit der auch eine Art von Pensionsanstalt verbunden war⁹. Noch im März 1821 bemühte sich P.F. BECK um den Ankauf einer Mineraliensammlung¹⁰, doch bereits im Herbst 1821 setzte der Tod seinen Bestrebungen um einen Ausbau des Laboratoriums ein Ende.

Das Curatel der Akademie beschloß, die Ausschreibung des vakant gewordenen Lehrstuhles nur auf das *Berner Wochenblatt* zu beschränken – «zum erstenmal seit der neuen Organisation der Akademie tritt nemlich der erfreuliche Fall ein, daß sich unter unserer Burgerschaft mehrere junge Männer befinden, die nach allgemeinem Ruf durch ihre erworbenen Kenntnisse, ihre Talente, und ihre moralischen Eigenschaften, verdiente Ansprüche auf den erledigten Lehrstuhl haben, und die sich auch wirklich dem Vernehmen nach, darum bewerben werden». ¹¹ Bei der Abfassung dieses Protokolles dachte man an den Sohn des Großrates SAMUEL BRUNNER¹², CARL EMANUEL BRUNNER (* 25. Januar 1796 in Bern, † 22. März 1867 in Bern). So kam es, daß die beiden anderen Bewerber, Dr. GIESBERGER, der Lehrer der Chemie in Hofwil war, sich schon 1812 vergeblich um den Lehrstuhl bewarb und jetzt Arzt beim Regiment von Jenner in Holland war, sowie Dr. JUNG, der sogar eine Empfehlung Alexander von Humboldts vorweisen konnte, «wegen der Entfernung» nicht berücksichtigt wurden¹³. Nachdem die öffentlich vorgetragene Abhandlung «Übersicht der neueren Geschichte der Chemie nach ihren Haupt-Epochen» und die Probeanalyse eines chromsauren Eisens von Baltimore allgemeinen Beifall gefunden hatten, wurde C. E. BRUNNER am 28. Dezember 1821 zum Professor der theoretischen, pharmazeutischen und technischen Chemie ernannt¹⁴ und am 8. September 1834 bei der Umwandlung der Akademie in eine Hochschule zum ordentlichen Professor der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, Pharmazie usw., bestellt.

⁹ St. A. Be: B III 957 (21. Oktober 1822).

¹⁰ St. A. Be: B III 954 (2. März 1821).

¹¹ St. A. Be: B III 915, S. 419–20.

¹² (1760–1821), Mitglied des Großen Rates 1795, Gutsbesitzer auf dem Spitalacker, Mutter: ANNA MARIA geb. LEÜW (1767–1843); über ein Familienbild mit C. E. Brunner im Alter von sieben Monaten siehe: E. H. BRUNNER, in *Berner Z. Gesch. u. Heimatkde.* 1961, 160–2.

¹³ St. A. Be: B III 915, S. 472–4.

¹⁴ St. A. Be: B III 956 (2. Januar 1822). Die Angabe bei F. HAAG, *Die Sturm- und Drang-Periode der bernischen Hochschule 1834–1854*, Gustav Grunau, Bern 1914, sowie bei R. FELLER, *Die Universität Bern 1834–1934*, Haupt, Bern 1935, daß C. E. Brunner seit 1818 über offizielle Pflanzen gelesen habe, ist eine Verwechslung mit seinem Bruder Dr. med. SAMUEL BRUNNER (1790–1844).

⁵ St. A. Be: B III 911, S. 184–6, und B III 908, S. 35 und S. 277; LEOPOLD GMELIN aus Tübingen, damals in Wien, hatte sich erst nach Ablauf der Ausschreibung der Professur beworben.

⁶ St. A. Be: B III 910, S. 119; Haus des Fürsprechers ANTON GOTTLIEB TILLMANN in der Inselgasse Nr. 136 (St. A. Be, Contracten-Protokolle 254, S. 243), heute steht dort das Hotel «Bellevue».

⁷ St. A. Be: B III 914, S. 27–8.

⁸ St. A. Be: B III 914, S. 457–60 (an der Stelle des alten Klostergebäudes steht heute das Casino).

Reduktion mit Natrium dar – eigens für die Vorlesung herzustellen. Welch ein reges Interesse C.E. Brunners Vorlesungen fanden, ging aus dem Wunsche des Curatoriums hervor, die Stunden so zu legen, daß auch die Nichtmediziner teilnehmen könnten. Gemäß Protokoll des Curatoriums entwarf man am 9. November 1824 einen Brief an C.E. Brunner, in dem es hieß²¹: «Aus dem Umstande daß, was früher nie geschah, dieselben jungen Leute, welche die Mathematischen Curse verfolgen, auch den früherhin ausschließlich von Medizinern besuchten chemischen Vortrag anhören erzielen sich neuerdings die erfreulichen Fortschritte, welche das Studium der Chemie allhier gemacht, seitdem Sie Titt. mit so viel Kenntnissen, Talent und Fleiß diesem stets wichtiger werdenden Fache vorstehen.»

Von Kenntnissen, Talent und Fleiß C.E. Brunners zeugen auch zahlreiche Arbeiten, in denen er versuchte, neue präparative und analytische Wege zu gehen. Bemerkenswert sind seine Arbeiten über basische Salze von Kupferoxiden mit einer «höchst unwahrscheinlichen Zusammensetzung», wie JÖNS JACOB BERZELIUS 1830 kritisierte²². J.J. BERZELIUS meinte: «Der Fehler scheint nicht in den Analysen zu liegen, sondern darin, daß Gemenge analysiert wurden.» Einige Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse C.E. Brunners, andererseits war er nicht sicher, denn er schrieb 1831: «Ohne Zweifel wird durch ein näheres Studium der Bildungsperiode dieser basischen Salze der Weg zur Auflösung des Räthels aufgefunden werden.»²³ C.E. Brunner stand bei J.J. Berzelius in hohem Ansehen, J.J. BERZELIUS schrieb 1840: «Die Genauigkeit, durch welche sich Brunner bekannt gemacht hat, ist nicht geringer als die, wodurch der junge französische Chemiker [EUGÈNE MELCHIOR PELIGOT] mit Recht im Ansehen steht.»²⁴ E.M. Peligot hatte etwas weniger Natriumchlorid in der kristallisierten Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz gefunden als C.E. Brunner, der diese Zuckerisolierungsmethode bereits 1835 anwandte. C.E. Brunner wollte damals bestimmen, inwieweit die Zusammensetzung des Stärkezuckers in einem einfachen Verhältnis zur Stärke stehe. J.J. BERZELIUS²⁵ berücksichtigte bei den Ergebnissen C.E. Brunners, daß der Zucker bei seiner Verbindung mit Kochsalz 2 Atome Wasser verliere, und erhielt so für den Stärkezucker die wahrscheinliche Formel $C_{12}H_{24}O_{12}$, die C.E. Brunner²⁶ als $C_6H_{12}O_6$ bestätigte. Zur Analyse von Stärke versuchte C.E. Brunner bereits 1832, diese im Sauerstoffstrom zu verbrennen²⁷. Damals mußte der Sauerstoff noch chemisch hergestellt werden und konnte nicht aus Bomben entnommen werden, wie

es erst Ende des 19. Jahrhunderts durch die Luftverflüssigung möglich wurde. C.E. Brunner gelang es, einen Strom von chemisch dargestelltem Sauerstoff oder auch nur von Luft, die vorher von Kohlendioxid und Feuchtigkeit befreit wurde²⁸, durch «Saugen mittelst ausfließenden Wassers... was gewiß die beste und bequemste Art ist, Gas mit einer gewünschten Schnelligkeit über Körper zu leiten, die man der Einwirkung des Gases aussetzen will»,²⁹ herzustellen. J.J. BERZELIUS rühmte: «Brunner hat in dieser Hinsicht einen Saugapparat von großer Bequemlichkeit und Anwendbarkeit erfunden.»²⁹ C.E. Brunner nannte diese bereits 1830 gefundene Vorrichtung «Aspirator»; es war ein Gefäß, in dessen obere Öffnung soviel an Volumen Luft einströmt, als aus der unteren Öffnung Flüssigkeit ausfließt. C.E. Brunners Sohn, CARL FRIEDRICH BRUNNER (* 13. Juni 1823 in Bern, † 24. August 1914 in Kirchdorf an der Krems, seit 1857 Telegraphendirektor in Wien), schrieb stolz in seinen Erinnerungen³⁰: «In den dreißiger Jahren führte er [C.E. Brunner] genaue Luftanalysen aus, durch welche er die gleichförmige Zusammensetzung der Luft am Meeresufer und auf hohen Bergen (Faulhorn) nachwies. Hiezu verwendete er zuerst den Aspirator, den er später auch zur Analyse organischer Substanzen anwandte. Liebig hat mir selber gesagt, daß erst durch Einführung des Brunnerschen Aspirators die organische Analyse eine sichere Grundlage erhielt.» Zu den Untersuchungen, die C.E. Brunner mit dem Professor der Physiologie in Bern, GABRIEL GUSTAV VALENTIN, «Über das Verhältnis der bei dem Athmen des Menschen ausgeschiedenen Kohlensäure zu dem durch jenen Proceß aufgenommenen Sauerstoffe»³¹ ausführte, bemerkte J.J. BERZELIUS³²: «... wobei Brunners Name eine Bürgschaft ist, daß nichts unterlassen wurde, was sie chemisch genau machen konnte, indem er es ist, dem wir die Sicherheit zu verdanken haben, mit welcher die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bestimmt worden ist.»

Zur analytischen Tätigkeit C.E. Brunners bemerkte sein Sohn³⁰: «Mein Vater war Professor der Chemie. Wie bei allen aus der Pharmazie hervorgegangenen Chemikern beruhte die wissenschaftliche Tätigkeit meines Vaters wesentlich auf der Anwendung der Waage. Ich erinnere mich, wie sein Leibmechaniker Schenk eines Tages eine Waage präsentierte, von welcher er behauptete, daß man damit bestimmen könne, um wie viel der rechte Fliegenflügel schwerer sei, als der linke.» Obgleich C.E. Brunner mit großen Mühen etwas Geld für das Laboratorium erhielt, so mußte er doch die meisten Anschaffungen aus der eigenen Tasche bezahlen.

²¹ St. A. Be: B III 917, S. 283.

²² J. BERZELIUS, *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften* 10 (1831) 147 und Brief an F. WÖHLER vom 18. Dezember 1830 (O. WALLACH, *Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler*, Band 1, S. 326, W. Engelmann, Leipzig 1901).

²³ J. BERZELIUS, *l. c.* 11 (1832) 177.

²⁴ J. BERZELIUS, *l. c.* 19 (1840) 449.

²⁵ J. BERZELIUS, *l. c.* 16 (1837) 212–3.

²⁶ J. BERZELIUS, *l. c.* 20 (1841) 341 (unorganische Chemie).

²⁷ *Pogg. Ann.* 26 (1832) 497.

²⁸ J. BERZELIUS, *l. c.* 19 (1840) 341. Auch ein Exsikkator wurde von C.E. Brunner konstruiert (vgl. O. WALLACH, *l. c.* 2 [1901] 211).

²⁹ J. BERZELIUS, *l. c.* 17 (1838) 195–6.

³⁰ *Lebenserinnerungen des Carl Brunner von Wattenwyl (1832–1914)*, Manuskript im Familienarchiv Brunner.

³¹ *Arch. physiol. Heilkde.* 2 (1843) 373–417.

³² J. BERZELIUS, *l. c.* 24 (1845) 664. Vgl. O. WALLACH, *l. c.* 1 (1901) 386.

1843 machte er die Hochschulverwaltung wieder einmal auf die chemische Lehranstalt aufmerksam und schrieb³³, im Gegensatz zu den Laboratorien von Basel, Zürich, Genf, Lausanne, ja selbst einzelner Gymnasien, wie z.B. Neuenburg, «... muß das chemische Laboratorium in einem engen Klosterzimmer verkümmern, muß der Lehrer mit seinen Schülern im Dampf und Qualm von Säuren und anderen Gasarten beinahe ersticken, hat keinen Quadratfuß Raum, wo er eigene Arbeiten zum Vortheil der Anstalt oder der Wissenschaft unternehmen könnte, muß, wenn er etwas dieser Art thun will, sich außerhalb des akademischen Laboratoriums auf eigene Kosten einmieten und Bedienung halten, muß alles, was zum Unterricht gehört, selbst vorbereiten, neben seiner Lehrstelle die Stelle eines Präparators versehen – und dieser Zustand dauert bereits für den Unterzeichneten 21 Jahre!» – Der Zustand dauerte nochmals zwanzig Jahre. – Einen Ausweg aus den engen Räumen bot der Klostersgarten, dort ließ C.E. Brunner nach dem Bericht von KARL HOWALD³⁴ «so ungeheuerliche Explosionen losgehen, daß zuweilen das ganze Hochschulgebäude erbehte und aus der benachbarten Polizei totenbleich die Landjäger herbeiliefen». Später (1844) konnte er wenigstens erreichen, daß die Wasserversorgung besser wurde, mußte doch der Famulus das Wasser von dem «so stark von dem wasserbedürftigen Publikum belagerten» Schulhausbrunnen holen und dort «sich natürlich in die Reihe der Wasserholenden stellen».³⁵

Erst 1861, kurz vor der Emeritierung C.E. Brunners, erhielt das Laboratorium einen Anschluß an die seit 1843 bestehende Gasversorgung. Schon im März 1826 hatte die Polizeikommission erfahren, daß C.E. Brunner in London gewesen sei und dort u.a. die Gasbeleuchtung studiert habe, und ihn um einen Bericht gebeten, mit welchen Kosten sich diese in Bern einführen ließe³⁶. – Die Kosten waren aber damals noch zu hoch. In der 1840 gegründeten Gasgesellschaft war sein Schüler LUDWIG RUDOLF VON FELLEBERG (* 17. März 1809 in Bern, † 13. Februar 1878 in Cannes) maßgebend beteiligt³⁷. 1843 schrieb der *Guckkasten* über die mißlungenen Beleuchtungsprobleme in Bern: «Es wott und wott nicht hälle wärdn, nur Gasgestank entströmt der Ärdn.»³⁸ – Als noch 1852 Klagen über den Geruch des Leuchtgases durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff laut wurden, empfahl C.E. Brunner, bei der Destillation gebrannten Kalk zu den Waadtländer Steinkohlen zuzusetzen³⁸.

Waren die Laborverhältnisse nicht sehr erfreulich, so suchte C.E. Brunner auf Reisen und bei seinem Stecken-

pferd, der Landschaftsmalerei, Erholung. Er stellte für seine Ölfarben ein so schönes Zinnober her, «dessen gleichen nirgendwo zu erlangen war».³⁹ Auch hatte er analytisch gefunden, daß das sogenannte Neapelgelb nichts anderes sei als antimonisches Bleioxid, und stellte es dann selbst dar⁴⁰. Große Beachtung fand eine Verbesserung des Gmelinschen Herstellungsverfahrens für künstliches Ultramarin⁴¹, und in den Memoiren seines Sohnes heißt es darüber³⁰: «Ein Herr Zuber, Besitzer einer chemischen Fabrik in Mülhausen, ein Freund meines Vaters, konnte ihm nicht verzeihen, daß er seine Entdeckung publicierte und sich dadurch ihrer finanziellen Verwertung entzog.» C.E. Brunner betrieb die Kunst selbstlos und eifrig. Er hatte bei den Landschaftsmalern GABRIEL LORY (Vater und Sohn) Unterricht erhalten und war 1837 der Berner Künstlergesellschaft beigetreten⁴². Noch 1866 gab er eine *Anleitung zum Landschaftszeichnen nach der Natur* heraus.

Als C.E. Brunner 1851 Urlaub für eine Reise nach Süditalien erhielt⁴³, vertrat ihn im chemischen Unterricht sein Sohn, CARL FRIEDRICH BRUNNER³⁰, seit 1850 a.o. Professor für Physik in Bern, der u.a. auch im Laboratorium seines Vaters tätig gewesen war. In dieser Zeit gab der Apotheker LEONHARD CHRISTIAN MÜLLER (* 23. April 1816 in Dudenhofen bei Frankfurt, † 16. Juli 1881 in Bern), ein Schüler JUSTUS VON LIEBIGS, in seinem Hause Privatkurse in pharmazeutischer und toxikologischer Chemie, die einen regen Zustrom fanden. 1854 habilitierte sich Chr. Müller für Pharmazie und Toxikologie an der Hochschule, die ihm 1859 den Ehrendoktor verlieh. Mit dem Apotheker JOHANN SAMUEL FRIEDRICH PAGENSTECHE (* 12. Oktober 1783 in Gronau, † 7. Dezember 1856 in Bern), mit dem C.E. Brunner bereits die Quellen von Leuk im Wallis analysiert hatte⁴⁴, untersuchte Chr. Müller alle Brunnen der Stadt Bern. Als 1852 der Apotheker CARL ABRAHAM FUETER (* 6. August 1792 in Bern, † 24. September 1852 in Evian) starb, hielt C.E. Brunner vor der Naturforschenden Gesellschaft in Bern die Gedächtnisrede. Die mit der angewandten und analytischen Chemie vertrauten Apotheker waren – wie C.E. Brunner selbst – die eigentlichen Vertreter der Chemie in jener Zeit. Im Laboratorium vom «alten Brunner»⁴⁵ übte sich im Wintersemester 1849/50 FRIEDRICH AUGUST FLÜCKIGER (* 15. Mai 1828 in Langenthal, † 11. Dezember 1894 in Bern), der durch EILHARD MITSCHERLICH und KARL FRIEDRICH RAMMELSBERG zur Chemie geführt worden

³⁹ C. HOWALD, l. c.; J. BERZELIUS, l. c. 10 (1831) 114.

⁴⁰ J. pract. Chem. 10 (1837) 196–201.

⁴¹ Neue Denkschrift der allgemeinen Schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften 7 (1847).

⁴² Rede, gehalten an der 50jährigen Stiftungsfeier der Berner Künstlergesellschaft von C. Brunner, R. F. Haller, Bern 1863.

⁴³ St. A. Be.: Hochschule, Philosoph. Fak. II, Lehrkörper.

⁴⁴ Denkschriften der allgemeinen Schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften 1, 1 (1829) 239–70.

⁴⁵ A. TSCHIRCH, Die Geschichte des pharmaceutischen Unterrichtes an den bernischen Hochschulen, Schweiz. Apoth.-Ztg. 69 (1931) 471–97.

³³ St. A. Be.: Chemisches Institut.

³⁴ CARL HOWALD, Pfarrer zu Sigriswil, Die Stadtbrunnen Berns mit ihren Umgebungen, Manuskript in der Burgerbibliothek Bern (Mss. Hist. Helv. XXI B 363) Band 3, S. 378.

³⁵ St. A. Be.: Chemisches Institut.

³⁶ B. WULLSCHLEGER, Hundert Jahre Gaswerk Bern 1843–1943, J. Wyß Erben, Bern 1943.

³⁷ B. STRAHLMANN, Ludwig Rudolf von Fellenberg, Mitt. Lebensm. Hyg. 50 (1959) 373–85.

³⁸ Mitt. Naturf. Ges. Bern 1852, 242–3.

Zeittafel der Entwicklung des chemischen Unterrichts in Bern

Schulform	Laboratorium
1528 Obere Schule	1749 Mathematik und Experimentalphysik 1749–1784 N. BLAUNER 1785 Mathematik, Experimentalphysik und Chemie 1785–1803 J.G. TRALLES (1763–1822)
1805 Akademie	1805 Chemie und Physik 1805–1811 J.H. BECKH (1773–1811)
1810 Labor in Tillmanns Haus	1812 Chemie (allgemeine, technologische, pharmazeutische) 1812–1821 Ph. F. BECK († 1821)
1819 Labor im alten Kloster	1821–1861 C.E. BRUNNER (1796–1867)
1834 Hochschule	1861 F.A. FLÜCKIGER (1828–1894) (<i>ad interim</i>) 1862–1890 V. SCHWARZENBACH (1830–1890)
1874 Institut in alter Kaserne	1879 Pharmazeutische Chemie 1862–1873 F.A. FLÜCKIGER 1879 Lebensmittelchemie 1879–1930 F. SCHÄFFER (1855–1932) Pharmazie
1890 Anorganische, analytische, technologische	Theoretische und organische 1890–1896 A. ROSSET (1844–1913) 1890–1910 St. v. KOSTANECKI (1860–1918)
1893 Chemische Institute	1890–1932 A. TSCHIRCH (1856–1939)

war. Nach Fortsetzung der Studien im Ausland untersuchte er mit C.E. Brunner 1855 das Terpentiniöl, das ihn zu weiteren Forschungen über die ätherischen Öle anregte. Nachdem C.E. Brunner am 8. Oktober 1861 um seine Entlassung nachgesucht hatte, die ihm unter Verletzung in den Stand der Honorarprofessoren gewährt wurde – er schrieb damals, ihm sei «der Gedanke von meinem Institut, dem ich den besten Theil meines Lebens gewidmet habe, gänzlich zu scheiden nicht wenig bemühend»⁴³ –, führte F.A. Flückiger das Laboratorium weiter, der am 27. März 1860 zum Bernischen Staatsapotheker ernannt worden war.

Um die vakant gewordene Professur C.E. Brunners bewarb sich neben F.A. Flückiger und anderen Bewerbern auch HUGO SCHIFF (* 26. April 1834 in Frankfurt am Main, † 1915 in Florenz), nach dem später die «Schiffschen» Basen benannt wurden, seit 1857 Privatdozent in Bern. Er nahm an den physiologischen Untersuchungen seines seit 1854 als Professor der Anatomie tätigen Bruders MORITZ SCHIFF (* 28. Januar 1833 in Frankfurt, † 6. Oktober 1896 in Genf) teil. Die Brüder H. und M. Schiff verließen 1863 Bern, nachdem die Regierung am 7. März 1862 den Mediziner VALENTIN SCHWARZENBACH (* 2. Februar 1830, † 12. April 1890 in Wabern bei Bern) zum Ordinarius für Chemie und Pharmazie nur wegen seiner glänzenden Rednergabe ernannte. H. Schiff konnte auch kein Extraordinariat für organische Chemie erhalten. Er soll zu dieser Zeit gesagt haben: «Der einzige, der in Bern etwas von Chemie ver-

steht, ist Schläfli.»⁴⁶ LUDWIG SCHLÄFLI (* 15. Januar 1814 in Graßwil, † 20. März 1895 in Bern) war der in jener Zeit noch verkannte, aber später berühmt gewordene Berner Mathematiker. F.A. Flückiger, der sich 1862 als Privatdozent an der medizinischen Fakultät habilitierte, übernahm die Vorlesungen von Chr. Müller, der wegen der Vielzahl seiner öffentlichen Ämter diese aufgab. Er verlegte seine Lehrtätigkeit aus dem chemischen Laboratorium in die Staatsapothek, und obgleich er 1871 in der philosophischen Fakultät zum a.o. Professor für pharmazeutische Chemie ernannt worden war, nahm er 1873 einen Ruf nach Straßburg an. Die von ihm begründete Pharmazie war dadurch verwaist. Der über alles redende V. SCHWARZENBACH nahm sie wieder voll für sich in Anspruch, bis PAUL PERRENOUD (* 1843, † 24. Dezember 1889) 1877 die *venia legendi* erhielt.

1872 hatte der Pathologe EDWIN KLEBS (* 6. Februar 1834 in Königsberg, † 23. Oktober 1913 in Bern) in seinem Institut ein chemisch-pathologisches Laboratorium eingerichtet, für das er als Assistenten MARCELLUS VON NENCKI (* 15. Januar 1847 in Boczki bei Kalisch, † 1./14. Oktober 1901 in Petersburg) gewann, der 1877 die neugegründete ordentliche Professur für physiologische (medizinische) Chemie erhielt. M. v. Nencki unterrichtete auch auf dem Gebiete der organischen Che-

⁴⁶ R. FELLER, *Die Universität Bern 1834–1934*, S. 273, Haupt, Bern 1935.

mie, da er fand, daß die organische Chemie der Kollegen nicht viel tauge. Am 3. Februar 1879 wurde FRIEDRICH SCHAFFER (* 15. Januar 1855 in Zäziwil, † 19. August 1932 in Bern) die *venia docendi* und 1901 die a.o. Professur für Lebensmittelchemie erteilt, die seitdem an der Universität Bern gelehrt wird⁴⁷.

Erst nach dem Tode von P. Perrenoud und von V. Schwarzenbach, dem es vergönnt war, 1874 aus den engen Klosterräumen in ein größeres Institut zu ziehen, wurde der Lehrstuhl der Chemie und Pharmazie der Entwicklung der Chemie entsprechend in einen Lehrstuhl für Pharmazie, den ALEXANDER TSCHIRCH (* 17. Oktober 1856 in Guben, † 2. Dezember 1939 in Bern) erhielt und der der medizinischen Fakultät zugeteilt wurde, und den Lehrstuhl für theoretische und organische Chemie, den STANISLAUS VON KOSTANECKI (* 16. April 1860 in Myszaków, † 15. November 1910 in Würzburg) erhielt, sowie anorganische Chemie mit Einschluß der analytischen und technischen Chemie, den ARNOLD ROSSEL (* 23. April 1844 in Courtelary, † 18. August 1913 in Saignelégier) erhielt, aufgeteilt⁴⁸.

So verzweigte sich das weite Gebiet der Chemie, und an der Lösung der Probleme, an die sich C. E. Brunner in seiner bescheidenen «Klosterküche» heranwagte, arbeiten heute «Institute», u.a. an den «basischen Salzen», der Molekulargewichtsbestimmung polymoleku-

larer Stoffe, der Erforschung von Lebensmitteln und Mineralwässern. C. E. Brunner sah die Möglichkeit zum Fortschritt in den Naturwissenschaften im gemeinschaftlichen Wirken aller Zweige dieser Wissenschaft: «Nur durch Verbindung mehrerer Gelehrten, deren jeder eines dieser Fächer zum besondern Gegenstand seines Forschens gemacht hat, ist es möglich zum Zwecke zu gelangen.»⁴⁹ Dabei ging er über den engen Rahmen der Universität hinaus – sagte er doch⁵⁰: «Es ist ein großartiger und je länger je allgemeiner werdender Gedanke, daß die Wissenschaft Gemeingut aller Stände so wie auch aller Nationen sey, daß durch sie alle Völker zwar nicht zu einem Volke aber zu einer großen Völkerfamilie verbunden werden, in welcher jedem zu Gute kommt, was jeder andere beiträgt. Jedes Fortschreiten in der heutigen Behandlung der Wissenschaft ist nach diesem Ziele gerichtet.» Das Rezept zum wahren Fortschritt der Wissenschaft gab er in seiner Rede⁴⁹ bei dem Antritte des Prorektorates am 24. Oktober 1831: «Laßt uns ... mit Bescheidenheit die Quellen des menschlichen Wissens benutzen und das Gebäude der Wissenschaft auf seinen eigenen Boden begründen, so wird es fest stehen in den äußeren Stürmen und dazu beitragen, die Gesellschaft vor dem Untergange zu bewahren, selbst wenn sie in ihrem Wahnsinn das Schwerdt gegen den eigenen Busen zückt.»

⁴⁷ B. STRAHLMANN, Die Lebensmittelchemie in der Schweiz an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 52 (1962) 459–82.

⁴⁸ Über die weitere Entwicklung berichtete: W. FEITKNECHT, Die Entwicklung der Chemie und der chemischen Forschung an der Universität Bern, in: 50 Jahre Berner Chemisches Institut, Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn. 10 (1944) 57–63 und 90–5.

⁴⁹ Rede, gehalten bei dem Antritte des Prorektorates an der Akademie zu Bern, den 24. Oktober 1831, von C. Brunner, L. A. Haller, Bern 1831.

⁵⁰ Rede, gehalten bei der Feier des Jahrestages der Eröffnung der Hochschule in Bern den 15. November 1836 von C. Brunner, C. Fischer & Comp., Bern 1836.

KURZE MITTEILUNGEN

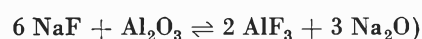
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application au système cryolithe-alumine*

Summary

DTA has been applied to the determination of the cryolite side of the phase diagram of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$. For this purpose a new type of sample holder has been developed permitting the analysis of volatile substances at high temperatures. Thermograms show an eutectic peak as low as 0.5 weight % Al_2O_3 . If the concentration of Al_2O_3 is plotted versus the surface of the eutectic peaks a straight line going through the origin is obtained. These results confirm the previously noted absence of solid solution of alumina in cryolite.

L'étude thermodynamique des composants d'un système et notamment le calcul de leur activité dans la phase liquide repose sur la détermination préalable du diagramme d'équilibre de phases solide-liquide. En particulier, la connaissance du diagramme «binaire» cryolithe-alumine (en fait la partie pseudo-binaire du système ternaire réciproque¹:



* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Schaffhouse, le 30 septembre 1967.

¹ K. GRJOTHEIM et coll., *Svensk Kem. Tidskr.* 78 (1966) 547.

est une première étape fondamentale pour l'étude de la structure de l'électrolyte utilisé universellement pour la production électrochimique de l'aluminium. Pour cette raison, la détermination du diagramme de ce système a fait l'objet de nombreux travaux depuis une cinquantaine d'années. Il est significatif de constater, vraisemblablement à cause des difficultés expérimentales, les grandes différences que présentent les premiers diagrammes obtenus par analyse thermique². Il n'y a que dix ans environ que l'on connaît avec une exactitude satisfaisante, par les travaux de PHILLIPS et coll.³ entre autres, le liquidus partiel, la température de l'eutectique et sa composition. Le problème de l'existence d'une solution solide d'alumine dans la cryolithe a suscité un intérêt particulier en raison de la signification que prend la présence ou l'absence d'une telle solution dans l'interprétation du mécanisme de dissolution de l'alumine dans la cryolithe et dans la détermination par cryoscopie du nombre de particules présentes dans le mélange fondu. Alors que la plupart des auteurs^{4,5} se sont d'abord accordés pour admettre une solubilité à l'état solide appréciable (jusqu'à 15% Al_2O_3 en poids), des travaux plus récents⁶⁻⁸ tendent à démontrer l'absence de solution solide. A partir de résultats obtenus par analyse thermique, ROLIN⁹ arrive à la conclusion que si l'on ne peut prouver l'absence totale de solution solide, sa teneur en alumine ne dépasse en tout cas pas 1% en poids. Cet auteur constate cependant que l'arrêt de cristallisation secondaire pour 1% d'alumine apparaît à une température nettement plus basse (d'environ 10°C) que la température de l'eutectique. Cet abaissement est attribué à l'impossibilité d'atteindre l'équilibre thermique en raison de la trop grande masse de solide préexistante au moment de la cristallisation de l'eutectique. Dans le but de vérifier cette assertion, il nous est apparu que l'analyse thermique différentielle (ATD) pourrait fournir des renseignements intéressants. La grande sensibilité de l'ATD rend possible l'analyse thermique de la substance au chauffage. Ce fait permet d'éviter la difficulté expérimentale de la réalisation de l'équilibre thermique au cours du refroidissement et surtout le phénomène de surfusion constaté généralement avec la cryolithe. Il est apparu cependant, dans des recherches que nous menons par ailleurs, que l'application de l'ATD à l'étude de systèmes contenant de la cryolithe soulève une autre difficulté expérimentale en raison de la volatilité de cette dernière aux températures considérées et des faibles quantités d'échantillon utilisées (100 à 200 mg).

La cryolithe présente en effet vers son point de fusion une pression de vapeur non négligeable de l'ordre de 3 Torr à 1000°C. En outre, la phase vapeur n'a pas la même composition que la phase liquide ou solide. L'évaporation augmente ainsi la teneur en NaF de la phase liquide et abaisse progressivement le point de fusion de la cryolithe. Si l'effet de cette évaporation peut être négligé en présence de quantités relativement importantes de cryolithe (de l'ordre de 100 g) utilisées généralement, il devient par contre très important avec les petits échantillons que nous avons employés. L'importance de cet effet peut être facilement constatée en effectuant deux ATD successives sur un même échantillon de cryolithe pure en creuset ouvert. Alors que le premier thermogramme ne présente que le pic de fusion de la cryolithe, il apparaît sur le second thermogramme un autre pic représentant l'arrêt eutectique du système cryolithe-NaF et montrant ainsi l'enrichissement en NaF de la phase liquide. Pour résoudre ce problème, nous avons mis au point un type de porte-échantillon qui prévient cette évaporation perturbatrice.

Partie expérimentale

Après plusieurs essais, le type de porte-échantillon suivant s'est révélé le plus satisfaisant. Il est fabriqué dans une petite barre de nickel en perçant deux trous de diamètres appropriés (fig. 1). Après avoir été rempli aux deux tiers environ, le porte-échantillon est fermé par sertissage de l'extrémité supérieure au moyen d'une pince *ad hoc*. Des porte-échantillon de deux grandeurs ont été utilisés selon les expériences, pouvant contenir 100 et 200 mg de substance.

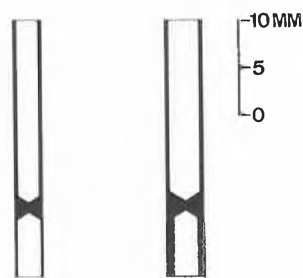


Fig. 1

L'appareil d'ATD proprement dit comprend :

1. Une tête de mesure en alumine permettant l'analyse simultanée de trois échantillons. Ces derniers sont disposés dans les porte-échantillon décrits plus haut reposant eux-mêmes sur les soudures chaudes de trois couples thermo-électriques Pt Rh 10%/Pt de 0,3 mm de diamètre maintenus dans des gaines capillaires d'alumine de 2,5 mm de diamètre extérieur. Un quatrième couple est utilisé simultanément pour la substance de référence (alumine) et pour la mesure de la température. La tête de mesure est disposée dans un tube d'alumine permettant d'introduire de l'azote sous 1 atm. au-dessus des porte-échantillon et de les protéger ainsi de l'oxydation.

2. Un four à résistance de Kanthal à enroulement non inductif d'une puissance de 1500 W alimenté sous basse tension (30 V) afin d'éviter toute FEM parasite dans les circuits de mesure. Le réglage de la température du four est obtenu au moyen d'un appareil de régulation à action proportionnelle

² G. A. ROUSH et M. MIYAKE, *Trans. Electrochem. Soc.* 48 (1925) 153.

³ N. W. F. PHILLIPS, R. H. SINGLETON et E. A. HOLLINGSHEAD, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 648.

⁴ E. ZINTL et W. MORAWIETZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 145.

⁵ H. GINSBERG et A. BÖHM, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 313.

⁶ K. GRJOTHEIM, *Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis*, Det Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter Nr. 5, Trondheim (Norvège) 1956.

⁷ P. A. FOSTER jr., *J. Amer. Ceram. Soc.* 43 (1960) 66.

⁸ J. L. HOLM, *Tidsskr. Kjem., Bergv. Met.* 10 (1966) 165.

⁹ M. ROLIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1201.

asservissant un auto-transformateur qui alimente lui-même le four. Un donneur de programme permet d'obtenir un chauffage et un refroidissement pratiquement linéaires à des vitesses variant entre 0,5 et 15°/min.

3. Un dispositif potentiométrique automatique de mesure et d'enregistrement de la température de la substance de référence et des ΔT des trois échantillons. La température est mesurée avec une précision de $\pm 12 \mu V$ équivalant à $\pm 1^\circ C$. La sensibilité maximum utilisée en ΔT est de $2,5 \mu V/cm$ équivalent à $0,25^\circ C$ environ. Le couple servant à la mesure de la température et dont la soudure froide est maintenue à $0^\circ C$ dans un mélange glace-eau a été étalonné au moyen des points de fusion de l'antimoine, de l'argent et de l'or. La fidélité de l'appareil a de plus été périodiquement contrôlée avec du chlorure de sodium puriss. ($F = 801^\circ C$).

On a utilisé une cryolithe synthétique purifiée par fusion de zone dans un tube de nickel (6 passes). Le point de fusion déterminé par ATD est de $1009,5 \pm 1^\circ C$. L'alumine employée est un produit Merck standardisé pour la chromatographie.

Selon les essais, des échantillons de 100 et 200 mg ont été utilisés. Plusieurs vitesses de chauffage comprises entre 1 et $7^\circ/min$ ont été employées. Aucune variation notable de la température des pics en fonction de la vitesse de chauffage n'a été constatée. L'optimum de $4,8^\circ/min$ a cependant été choisi en raison de la reproductibilité des résultats obtenus.

Les mélanges ont été directement fondus dans les porte-échantillon et maintenus à $1020^\circ C$ pendant une demi-heure pour assurer leur homogénéisation. La parfaite reproductibilité des thermogrammes obtenus successivement avec un même échantillon atteste l'achèvement de l'homogénéisation dans ce laps de temps.

Résultats et discussion

Les mélanges cryolithe-alumine contenant 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 4,0; jusqu'à 10% d'alumine en poids ont été étudiés. La figure 2 représente les courbes de chauffage obtenues avec des échantillons de cryolithe pure et de quatre mélanges à basse teneur en alumine. Toutes les courbes de refroidissement ont montré une surfusion importante de 10 à $15^\circ C$ et se sont révélés inutilisables. Sauf pour le mélange à 0,2% d'alumine, et, évidemment pour la cryolithe pure, les thermogrammes présentent deux pics nettement distincts.

L'interprétation des courbes d'ATD de mélanges binaires a été discutée par GÄUMANN¹⁰. Au chauffage, le

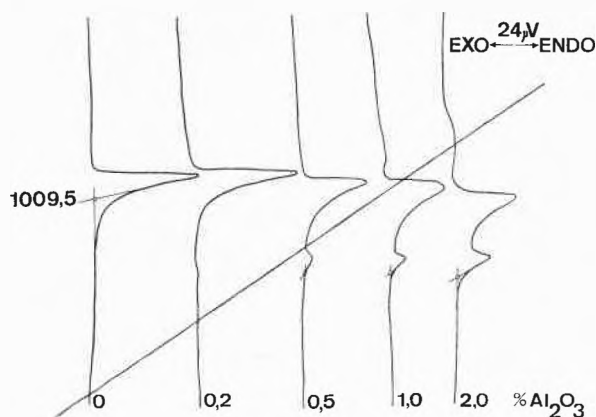


Fig. 2

¹⁰ A. GÄUMANN, *Chimia* 20 (1966) 82.

premier pic est dû à l'arrêt eutectique et le second, plus étalé et dissymétrique, à la traversée de la région comprise entre le solidus et le liquidus. La température de la ligne eutectique est définie, comme pour les substances pures, par l'intersection de la tangente à la ligne ascendante du pic avec la ligne de base. Nous avons employé cette méthode pour l'étalonnage du couple de mesure de la température et pour la détermination du point de fusion de la cryolithe pure. La température du liquidus est plus délicate à déterminer. Elle est donnée, selon GÄUMANN, par le sommet extrapolé du second pic. Il faut relever l'incohérence de ces deux définitions lorsqu'on passe des mélanges très dilués au solvant pur. Il semble que l'on doive rechercher plutôt la vraie valeur de la température du liquidus, pour un mélange à faible teneur en alumine et dans les conditions expérimentales décrites, entre les deux points extrêmes précités, c'est-à-dire quelque part sur la partie ascendante du pic du liquidus. En fait, il n'a pas été possible de déterminer la température du liquidus des mélanges contenant moins de 4% d'alumine, les valeurs obtenues par l'extrapolation du sommet du pic étant toujours trop élevées.

L'ATD fournit cependant dans l'étude du diagramme cryolithe-alumine d'intéressants renseignements.

Qualitativement, l'existence d'un pic eutectique et la température constante de celui-ci en fonction de la concentration d'alumine confirment l'absence d'une solution solide d'alumine dans la cryolithe excédant 0,5% en poids. Pour des concentrations inférieures, il semble bien que la limite de sensibilité de la méthode soit atteinte et que l'effet thermique dû à l'eutectique ne soit plus décelable.

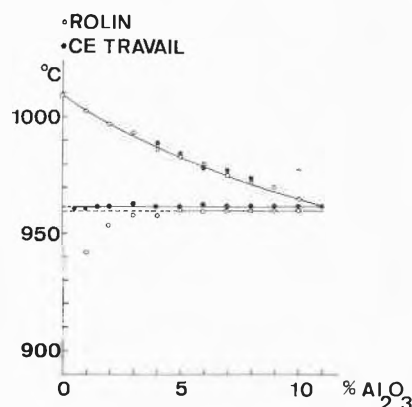


Fig. 3

Quantitativement, la température de la ligne de l'eutectique, dont la fusion isotherme est assimilable à celle d'une substance pure, est déterminée sans difficultés. On trouve des valeurs pratiquement constantes jusqu'à 0,5% d'alumine (fig. 3), concentration au-dessous de laquelle le pic eutectique disparaît pour les raisons invoquées plus haut. Ces résultats confirment l'explication de ROLIN au sujet de l'abaissement de la

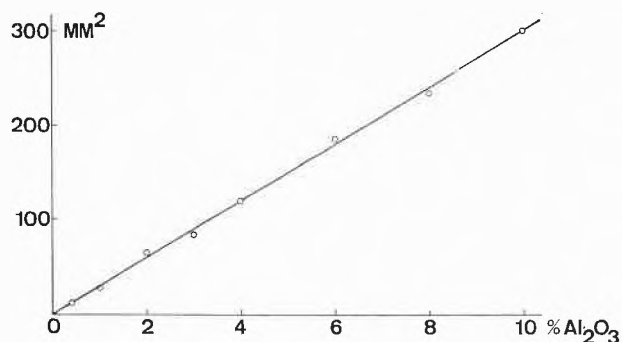


Fig. 4

température de la ligne eutectique qu'il avait constaté avec l'analyse thermique. Cette interprétation est en outre étayée par le graphique de la surface des pics eutectiques en fonction de la concentration d'alumine (fig. 4). La surface de ces pics qui correspond à la longueur des paliers eutectiques en analyse thermique est proportionnelle à la quantité d'eutectique présent dans l'échantillon. L'extrapolation de la droite obtenue passe par l'origine, ce qui concourt à démontrer l'inexistence d'une solution solide.

J. J. DURUZ et R. MONNIER

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie techniques
Université de Genève

Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen*

Summary

Most anthraquinone dyes have been produced from 1-aminoanthraquinone, quinizarin, 1,4,5,8-tetrahydroxy- or 1,4,5,8-diamino-dihydroxyanthraquinones as starting materials. A new approach, that allows extension of the hitherto known color range, consists in transforming naphthazarindiene-adducts by a one step synthesis into known and new anthraquinone and tricyclic naphthazarin dyestuffs. The reaction mechanism is given. The many new, especially green dyestuffs have excellent fastness properties.

Gelbe, orange, rote und rotviolette Farbtöne von Textilfärbungen werden heutzutage hauptsächlich mit Azofarbstoffen, violette, blaue und grüne mit Anthrachinonfarbstoffen erzeugt. In sämtlichen Farbtonbereichen stehen viele Farbstoffe aller Nuancen und Schattierungen zur Verfügung, mit Ausnahme des gelbgrünen Bereiches, der relativ wenige Vertreter kennt. Es ist das Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, wie diese Lücke geschlossen werden kann.

Ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen ist das 1,4-Dihydroxyanthrachinon, Chinizarin genannt, welches eine orange Farbe hat. Sein Zweiringanalogue, 1,4-Dihydroxynaphthochinon, Naphthazarin genannt, hat eine violette Farbe. Die Lösungsfarbe von Chinizarin ist gelborange, jene von Naphthazarin aber rotviolett. Der große Farbunterschied der beiden Verbindungen kommt formal nur durch die aromatische Anellierung am Naphthazarin zustande. Man nimmt heute allgemein an, Naphthazarin sei zur Ausbildung anachinoider Resonanzstrukturen fähig¹, was den Farbunterschied erklären könnte. Beim Chinizarin würden dann solche Strukturen fehlen.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 30. September 1967 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen.

¹ E. MERIAN, *Chimia* 13 (1959) 181.

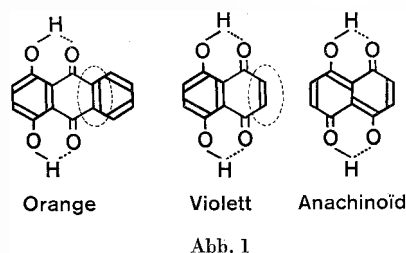


Abb. 1

Die naheliegende Frage ist nun, was wohl alizyklische Anellierung am Naphthazarin und den daraus herstellbaren Farbstoffen zur Folge hat. Aus einer Vielzahl neu hergestellter anellierter Naphthazarine ist auf Abb. 2 eine kleine Auswahl mit Angabe der Farbe dargestellt. Alle diese Chinone haben gleiche Chromophore und Auxochrome und unterscheiden sich formal nur in einem ganz bestimmten Teil ihres chromogenen Grundsystems, nämlich in der Länge bzw. Elektronendichte-

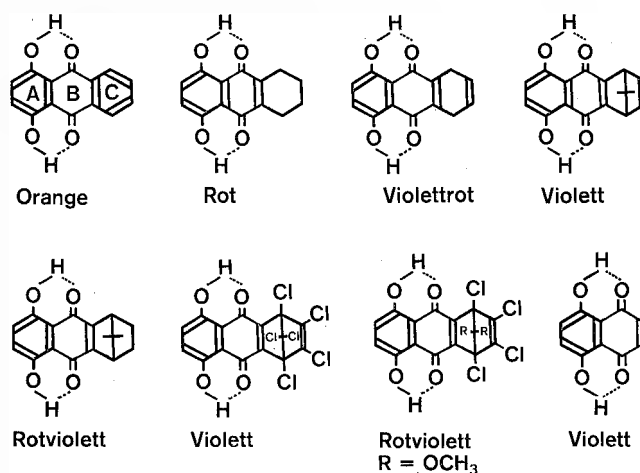


Abb. 2

verteilung der Kohlenstoffdoppelbindung, die den Ringen B und C gemeinsam ist. Es ist erstaunlich, wie sich diese Chinone farblich stark voneinander unterscheiden, handelt es sich doch bei ihnen um analoge intramolekulare Chinhydronsysteme. Wie groß die Anteile allenfalls vorhandener anachinoider Strukturen sind, ist noch nicht bekannt.

Aus diesen neuen anellierten Naphthazarinen lassen sich nun in mäßigen Ausbeuten nach den bekannten Methoden der Anthrachinonchemie durch Amidierung Farbstoffe herstellen, deren Nuancen viel gelbstichiger sind als diejenigen der ihnen formal entsprechenden Anthrachinonfarbstoffe.

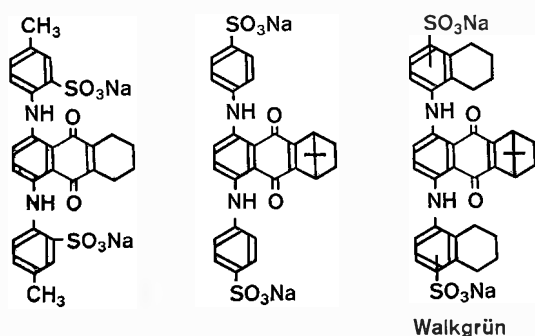


Abb. 3

So ist z. B. der dem blaugrünen Alizarincyaningrün G entsprechende 5,6,7,8-Tetrahydrofarbstoff in Abb. 3 (links) bereits gelbgrün, der methylgruppenfreie Farbstoff mit Endomethylenbrücke in der Bildmitte grasgrün. Solche stark gelbstichigen Nuancen lassen sich sonst nur mit Farbstoffen aus α -tetrasubstituierten Anthrachinonen erreichen.

Die neuen Farbstoffe aus den anellierten Naphthazarinen haben mit den Anthrachinonen vergleichbare Echtheiten. Insbesondere ist der gelbgrüne Farbstoff in Abb. 3 (rechts) genauso walkecht wie die besten bekannten Walkfarbstoffe der Anthrachinonreihe. Damit sind erstmals walkechte Naphthazarinfarbstoffe hergestellt worden. Sie sind in hydrophilem Milieu, also unter Färbebedingungen, stabiler als die bisherigen Naphthazarinfarbstoffe, weil sie in ihren leicht angreifbaren 2- und 3-Stellungen substituiert und damit geschützt sind.

Der Walkfarbstoff in Abb. 3 (rechts) besitzt starr dreidimensionale, propellerförmige Struktur. Solche raumerfüllenden Moleküle können also ebenso wie ebene Moleküle Farbstoffe mit besonders guten Naßechtheiten liefern. Planarität scheint für das Haftvermögen Faser-Farbstoff (speziell bei Wolle) nicht von Bedeutung zu sein.

Nachdem die originellen Eigenschaften der neuen Farbstoffe bekannt waren, galt es, eine befriedigende Synthese für sie zu finden. Die Anthrachinonchemie stellt wichtige Farbstoffe ihres Sortimentes aus Chinizarin her.

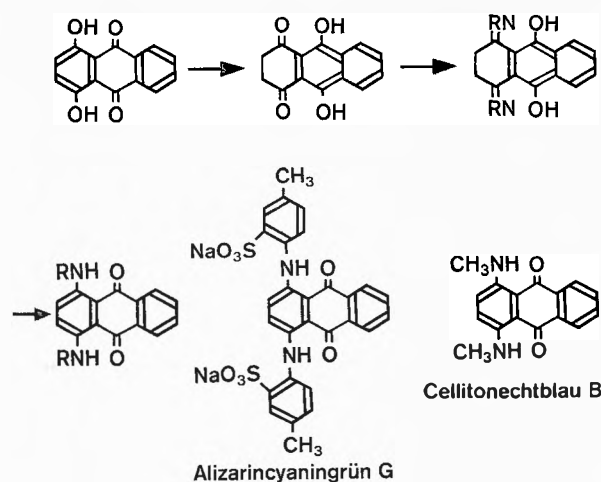


Abb. 4

Dieses wird mittels Dithionit zu Leucochinizarin reduziert, mittels primärer Base diimidiert und dann unter Isomerisierung oxydiert, wobei z. B. Alizarincyaningrün G, ein blaugrüner Wollfarbstoff, oder Cellitonechtblau B, ein Dispersionsfarbstoff, entsteht.

Diese Synthese eignet sich schlecht zur Herstellung unserer neuen Farbstoffe. Der erste Syntheseschritt, die Reduktion mit Dithionit, gibt in der Chinizarinreihe hohe Ausbeuten. In der Reihe der anellierten Naphthazarine dagegen verläuft er uneinheitlich, was nicht verwundert, wenn man bedenkt, daß Dithionit auf Grund seines Redoxpotentials genau zur gezielten Reduktion der Anthrachinone zu deren Küpen, nicht aber zur Reduktion von Naphthazarinen zu deren Hydrochinonen paßt.

Interessanterweise eignen sich nun aber die Vorstufen der anellierten Naphthazarine, die ja nichts anderes als die Diels-Alder-Addukte von konjugierten Dienen an Naphthazarin sind, zur direkten Amidierung und Oxydation zu den Farbstoffen.

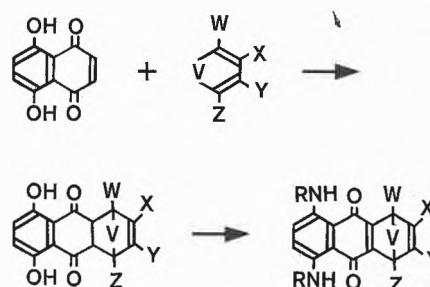


Abb. 5

Wird im speziellen Butadien oder 2,3-Dichlorbutadien an Naphthazarin addiert und werden die entstehenden Addukte amidiert und oxydiert, so entstehen die altbekannten Anthrachinonfarbstoffe der Chinizarinreihe auf neuem Wege.

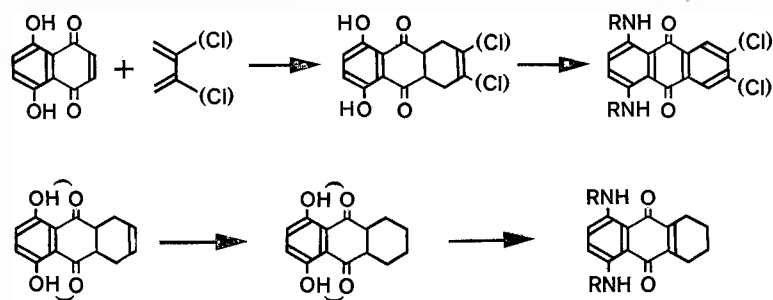


Abb. 6

Ein Diels-Alder-Addukt enthält naturgemäß eine isolierte Doppelbindung, die katalytisch hydriert werden kann und so zu einem Dihydroaddukt führt. Da aus diesem ebenfalls ein entsprechender Farbstoff hergestellt werden kann, resultiert aus einem Addukt immer ein Paar von Farbstoffen. Wird im speziellen das Butadienaddukt vor der Amidierung, also Farbstoffherstellung, hydriert, so entstehen die aus dem britischen Patent 510010 (von 1938) der IG Farben bereits bekannten Farbstoffe der Tetrahydrochinizarinreihe auf neuem Wege. Überreduktionen werden bei der Hydrierung dieser Diels-Alder-Addukte nicht beobachtet; offenbar sind die durch die benachbarten Hydroxylgruppen chelatisierten Ketogruppen vor reduktivem Angriff geschützt.

Die Tetrahydrochinizarinfarbstoffe wurden bisher aus Chinizarin über Chinizarindimethyläther, Tetrahydroleucochinizarindimethyläther und Tetrahydroleucochinizarin hergestellt.

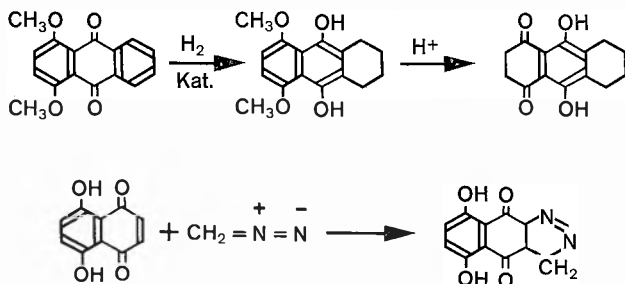


Abb. 7

Auch heterozyklische Naphthazarinaddukte können nach dem neuen Syntheseweg in Farbstoffe übergeführt werden. Als Addenden eignen sich z. B. gewisse Furane, Diazoalkane und Phenylazide.

Die neuen Farbstoffe entstehen aus den Diels-Alder-Addukten unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Anthrachinonfarbstoffe aus Leucochinizarin, ob schon die Addukte im Ring A Hydrochinone, im Ring B konjugiert Diketone darstellen, während Leucochinizarin im Ring A ein konjugiertes Diketon und im Ring B ein Hydrochinon ist. Die NMR-Spektroskopie gibt Auf-

schluß über den Reaktionsverlauf bei der Farbstoffbildung:

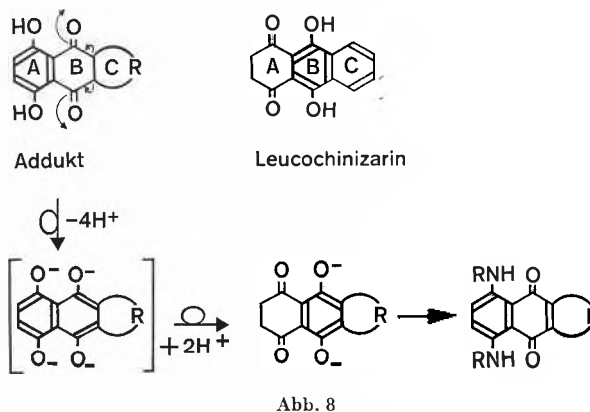


Abb. 8

Unter dem Einfluß der zur Amidierung gegenwärtigen Base wird das Diels-Alder-Addukt bereits unterhalb der Amidierungstemperatur vierfach deprotoniert, indem die Hydroxylprotonen und die Protonen an den angulären Kohlenstoffatomen abdissoziieren. Die Molekel stabilisiert sich durch Wanderung der negativen Ladungen von den angulären Kohlenstoffatomen an die Keto-sauerstoffatome und von den Hydroxylatanionen an die β -Kohlenstoffatome, wo doppelt reprotoniert wird. Damit entsteht ein Leucochinizarinanalogen. Es ist weiter nicht verwunderlich, daß dieses dann unter ähnlichen Bedingungen wie Leucochinizarin in Gegenwart von primärer Base zur doppelten Schiffchen Base diimidiert und in Gegenwart von Luftsauerstoff unter Isomerisierung zum Farbstoff oxydiert wird.

Zwei analoge Beispiele aus der Literatur der letzten Jahre mögen solche Protonierungs/Deprotonierungs-Reaktionen zur Entspannung labiler Moleküle illustrieren:

In seiner eleganten Chlorophyllsynthese hat R.B. WOODWARD 1960² gezeigt, wie man hochsubstituierte gespannte Porphyrine in spannungsarme Dihydroporphyrine oder Chlorine überführen kann, indem man eine aliphatische Esterseitenkette am Porphyrin zwei-

² R.B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3800.

fach deprotoniert, um damit den Porphyrinring zum spannungsarmen Dihydroporphyrin zu protonieren.

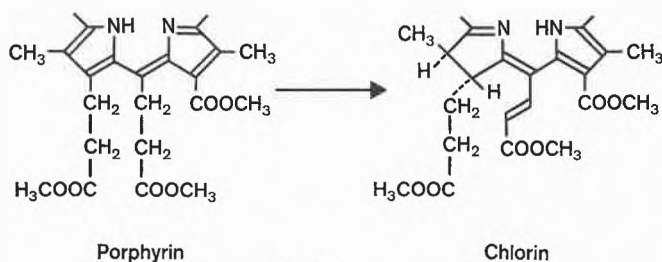


Abb. 9

Ähnlich kann man partial hydrierte, hochsubstituierte Tetracenchinone durch solche «Wasserstoffverschie-

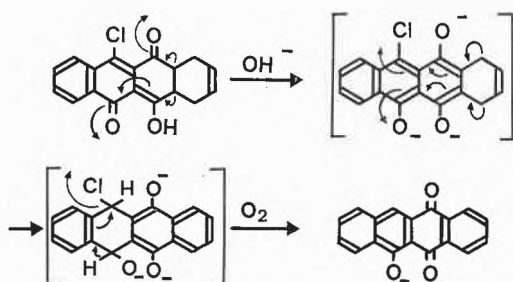


Abb. 10

bungen» mit anschließender Oxydation in Tetracenchinone überführen³.

Das neue Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- bzw. anellierten Naphthazarin-Farbstoffen besteht also darin, daß man Naphthazarin-Dien-Addukte direkt zu Farbstoffen amidiert und oxydiert. Es erlaubt, die bisherigen Chinizarin-Farbstoffe auf neuem Wege herzustellen, und ermöglicht zusätzlich eine große Ausweitung der klassischen Anthrachinonchemie, insbesondere auf dem Grünsektor, tritt doch zu den heutigen Hauptbasisprodukten, dem 1-Aminoanthrachinon, dem Chinizarin und den α -tetrasubstituierten Anthrachinonen nun die ganze große Gruppe der Naphthazarin-Dien-Addukte als neue Ausgangsbasis. Sämtliche Diels-Alder-Addukte sowohl der iso- als auch der heterozyklischen Reihe ließen sich so prinzipiell in deren farbige Amide überführen, woraus Woll-, Dispersions-, Küpen- und Pigmentfarbstoffe hergestellt werden können. Das neue Prinzip und die daraus resultierenden, technische Fortschritte zeigenden Farbstoffe sind der Firma Sandoz AG in Basel geschützt⁴.

R. E. WINKLER

Sandoz AG, Basel

³ R. E. WINKLER, *Chimia* 20 (1966) 122.

⁴ Patentanmeldung vom 4.11.66 (R. E. WINKLER, Sandoz AG).

Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse*

Summary

The behaviour of iron was studied during inverse polarography of this element, with a hanging mercury drop electrode. Iron is deposited as a suspension on the surface of the mercury drop.

Si les méthodes de dosage du fer sont extrêmement nombreuses aucune ne permet de déterminer facilement des concentrations inférieures à 0,05 $\mu\text{g/ml}$. D'autre part ces méthodes, qui sont pour la plupart spectrophotométriques permettent rarement de faire la distinction entre les différents états de valence et de combinaison du fer. Or ces deux conditions sont d'une grande importance dans certains cas, et en particulier pour l'analyse des eaux.

Pour essayer de résoudre ce problème nous nous sommes tournés vers la polarographie inverse, méthode qui consiste à effectuer, sur une électrode constituée généralement par une goutte de mercure pendante, la réduction de l'élément à doser à un potentiel tel que cette réduction soit possible. Cette première phase dite de préélectrolyse est suivie au bout d'un certain laps de temps

bien déterminé par un balayage de potentiel à vitesse constante, vers la région positive de l'échelle. L'enregistrement du courant d'oxydation fournit alors un pic dont la hauteur est proportionnelle d'une part à la durée de la préélectrolyse et d'autre part à la concentration de l'élément en solution.

Dans le cas du dosage du fer, l'avantage d'une telle méthode consiste dans le fait que, d'une part le choix du potentiel de préélectrolyse peut permettre de faire la distinction entre les différentes formes d'oxydation de cet élément, et que d'autre part cette méthode se classe actuellement parmi les plus sensibles. Toutefois, dans le cas du fer, ce procédé présente un inconvénient majeur qui réside dans la propriété bien connue de cet élément de ne pas former de véritable amalgame avec le mercure. Nos premiers essais ont donc été pour l'étude du comportement du fer après dépôt sur électrode de mercure.

I. Influence des conditions opératoires sur le pic de redissolution du fer

L'étude des courbes de polarisation du fer II sur électrode de mercure montre immédiatement le comportement particulier de cet élément. Alors que le potentiel

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Schaffhouse, le 30 septembre 1967.

normal du couple $\text{Fe II}/\text{Fe}^0$ est de $-0,44 \text{ V}$, le potentiel de demi-vague de la réduction du Fe II est situé à $-1,35 \text{ V}$ (fig. 1, 1).

L'oxydation du Fe^0 quant à elle fournit un pic beaucoup plus étroit et allongé que celle des éléments amalgamables. L'allure et la position de ce saut varient considérablement en fonction des conditions opératoires.

1. Influence de la nature de l'électrolyte de base

On a montré que, dans KCl $0,1 \text{ M}$, KI $0,1 \text{ M}$, et en général dans la majorité des électrolytes couramment utilisés en polarographie, la courbe de dissolution du Fe^0 se confond avec la courbe d'oxydation du mercure (fig. 1, 2), alors qu'en milieu KSCN ce pic est nettement séparé (fig. 1, 3). Ce pic est d'autant plus étroit et élevé que la concentration en KSCN est plus élevée.

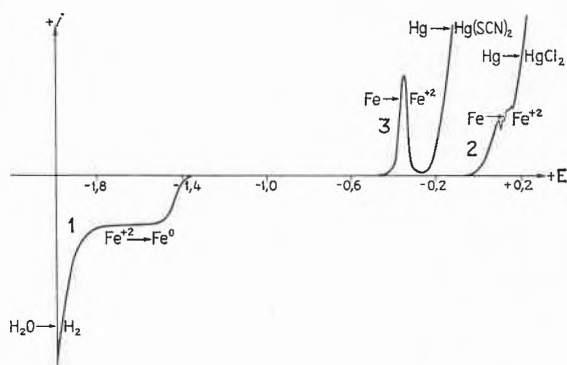


Fig. 1. Courbes de polarisation du fer sur électrode de mercure

- 1 Courbe de réduction de Fe^{+2} dans KCl ou KSCN
- 2 Courbe d'oxydation de Fe dans KCl $0,1 \text{ M}$
- 3 Courbe d'oxydation de Fe dans KSCN 2 M

2. Influence du proton

Les figures 2 et 3 montrent l'effet inhibiteur du proton sur la hauteur du pic d'oxydation du fer. Ces courbes s'expliquent assez facilement, pour la courbe de la fig. 2, par le fait que la courbe de polarisation de la réaction

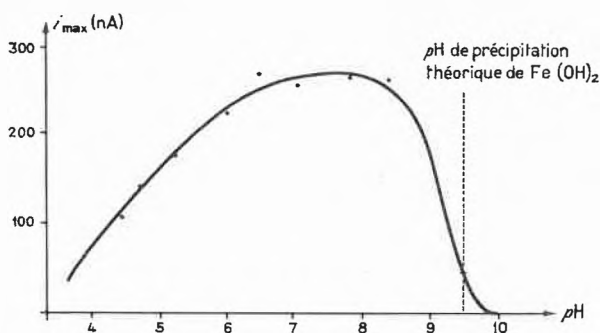


Fig. 2. Influence du pH sur le pic d'oxydation de fer. Conditions opératoires :

vitesse de balayage : 20 mV/s
 électrolyte : KSCN 2 M
 préélectrolyse : 5 mn à $-1,5 \text{ V}$
 concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6} \text{ M/l}$

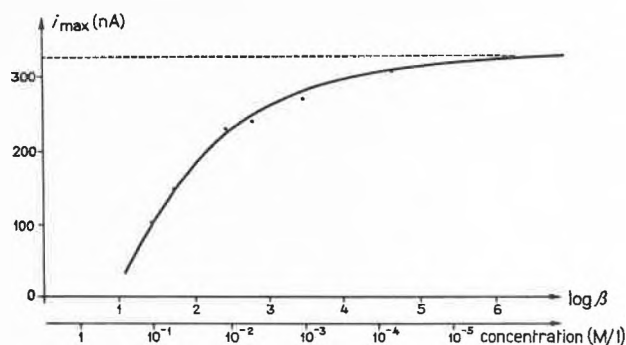


Fig. 3. Influence de la capacité tampon (β) sur le pic d'oxydation de fer. Conditions opératoires :

pH $6,3$
 solution tampon : malonate
 vitesse de balayage : 20 mV/s
 électrolyte : KSCN 2 M
 préélectrolyse : 5 mn à $-1,5 \text{ V}$
 concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6} \text{ M/l}$

de réduction du proton possède un potentiel de demi-vague de $-1,2 \text{ V}$, et pour la fig. 3, à cause de l'abaissement de la surtension de la réduction de l'hydrogène en milieu tamponné. Lorsque le pH est trop bas ou la capacité tampon trop élevée la réduction du proton se superpose à celle du fer et inhibe plus ou moins complètement cette dernière.

3. Influence de la concentration de la solution et de la durée de la préélectrolyse

Dans les conditions optima déterminées par les courbes précédentes, nous avons pu établir les relations existant entre la hauteur des pics de redissolution et la concentration du Fe II en solution, ainsi que la durée de la préélectrolyse (fig. 4 et 5). Dans les deux cas les résultats obtenus sont inhabituels. En effet, pour des concentrations supérieures à $0,5 \mu\text{g/ml}$, non seulement le courant d'oxydation maximum n'est plus une fonction linéaire de la concentration, mais le pic disparaît presque totalement.

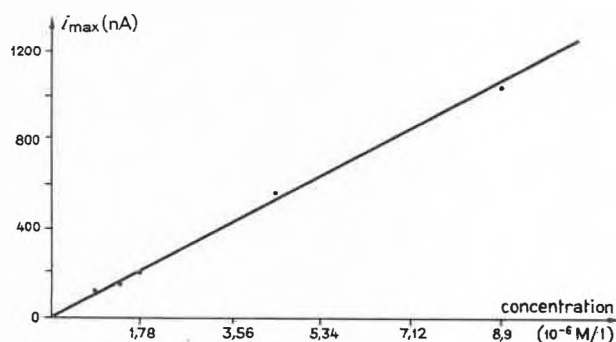


Fig. 4. Relation entre la concentration du Fe II et la hauteur du pic d'oxydation. Conditions opératoires :

pH $7,0$
 préélectrolyse : 5 mn à $-1,5 \text{ V}$
 vitesse de balayage : 20 mV/s
 électrolyte : KSCN 2 M

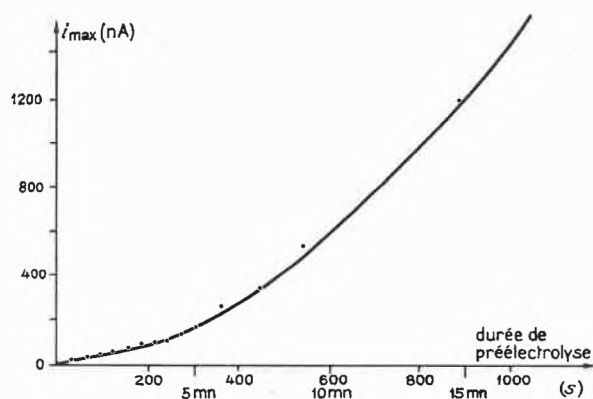


Fig. 5. Relation entre la durée de la préélectrolyse et la hauteur du pic d'oxydation du fer. Conditions opératoires :

concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6}$ M/l
 pH 8,3
 vitesse de balayage : 20 mV/s
 préélectrolyse : à $-1,5$ V
 électrolyte : KSCN 2M

D'autre part, comme le montre la fig. 5 le courant maximum d'oxydation n'est pas une fonction linéaire de la durée de préélectrolyse, phénomène qui est pourtant rigoureusement observé dans les cas habituels.

4. Influence du potentiel de préélectrolyse

La relation entre le courant maximum de dissolution du fer et le potentiel de préélectrolyse (fig. 6) montre que pour des potentiels supérieurs à $-1,5$ V le pic d'oxydation diminue rapidement tout en se confondant avec l'oxydation du mercure, pour finir par disparaître complètement. D'autre part, une préélectrolyse à $-1,3$ V suivie d'une période d'agitation à un potentiel plus négatif que $-1,5$ V ne permet d'observer aucun pic de dissolution.

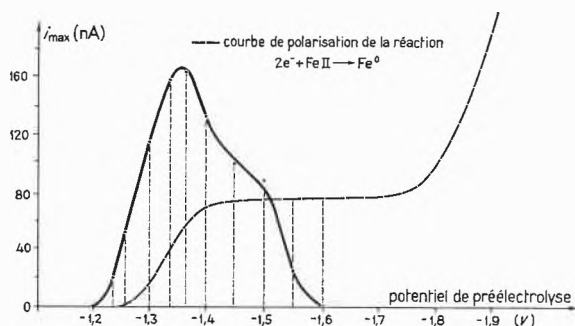


Fig. 6. Influence du potentiel de préélectrolyse sur la hauteur du pic d'oxydation du fer. Conditions opératoires :

électrolyte : KSCN 2M
 pH 6,5
 concentration de Fe II : $9 \cdot 10^{-6}$ M/l
 préélectrolyse : 3 mn
 vitesse de balayage : 2,78 mV/s

II. Etude du pic de dissolution anodique du fer

Si l'on considère le pic d'oxydation du fer, on peut constater qu'il n'a pas du tout l'allure des pics d'oxydation des métaux facilement amalgamables après concentration sur une goutte de mercure. Ces courbes dont l'allure a été représentée à la fig. 7, 1 peuvent être calculées théoriquement par une équation établie par REINMUTH¹. Par contre le pic d'oxydation du fer se rapproche beaucoup plus des pics obtenus par redissolution anodique de métaux, préalablement concentrés sur un film de mercure de faible épaisseur (10^{-4} à 10^{-3} cm), pics qui peuvent être calculés théoriquement au moyen de la formule de ROI et TONI² et dont l'allure est représentée à la fig. 7, 2. La différence d'allure entre les courbes 7, 1 et 7, 2 provient du fait que, sur goutte, le phénomène de diffusion du métal dans le mercure joue un rôle important, alors qu'il est pratiquement négligeable sur film de mercure. L'importance de l'épaisseur de la couche de mercure constituant l'électrode est d'ailleurs prouvée par l'étude de DE VRIES et VAN DALEN³.

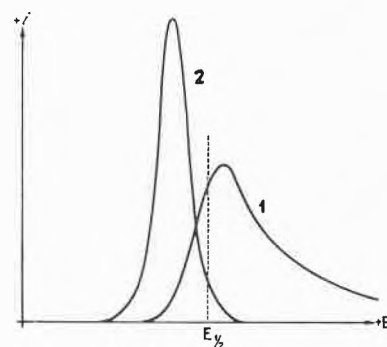


Fig. 7. Allure des courbes obtenues par polarographie inverse sur goutte (1) et sur film (2) de mercure

Etant donné cette similitude d'allure des pics de dissolution du fer et des pics obtenus par polarographie inverse sur film de mercure, et tenant compte aussi de la très faible solubilité du fer dans le mercure, il était logique de penser que le fer, au cours de la préélectrolyse, se dépose à la surface de la goutte de mercure sans pénétrer en profondeur.

DE VRIES et VAN DALEN ont montré que la hauteur du pic de dissolution sur film de mercure est proportionnelle à v^α si $v \leq 20$ mV/s, avec :

$$\alpha \rightarrow 0,5 \text{ si } l \rightarrow 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\alpha \rightarrow 1,0 \text{ si } l \rightarrow 10^{-4} \text{ cm}$$

v = vitesse de balayage (V/s),
 α = nombre fractionnaire toujours ≤ 1 ,
 l = épaisseur du film de Hg (cm).

¹ REINMUTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 6358.

² ROI et TONI, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1503.

³ DE VRIES et VAN DALEN, *J. Electroanal. Chem.* 8 (1964) 366-77.

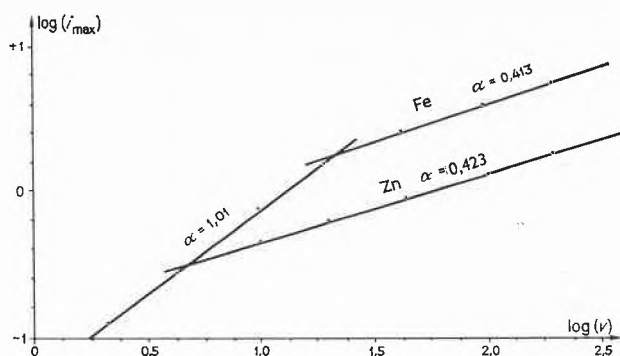


Fig. 8. Influence de la vitesse de balayage sur la hauteur du pic d'oxydation du fer

$$i_{\max} = k \cdot v^{\alpha}$$

$$\log(i_{\max}) = \alpha \cdot \log(v) + \log(k)$$

Si on cherche la relation existant entre le courant maximum d'oxydation et la vitesse de balayage dans le cas du fer, on obtient la courbe représentée à la fig. 8 qui montre que, pour une vitesse inférieure à 20 mV/s, $\alpha = 1,01$. Des traces de Zn présent en solution à côté du fer ont permis de calculer, pour cet élément un facteur α égal à 0,423 qui montre l'importance du phénomène de diffusion au cours de la dissolution du Zn, même pour des vitesses très faibles. On peut constater aussi que pour des vitesses supérieures à 20 mV/s le facteur α du fer devient très proche de celui du Zn (0,413) ce qui prouve que, à partir de cette vitesse le phénomène de diffusion prend aussi une grande importance pour le fer. Ce résultat prouve donc que le fer reste effectivement à la surface de la goutte de mercure et ne diffuse pas à l'intérieur durant la préélectrolyse comme c'est le cas pour le Zn.

III. Interprétation théorique des résultats

JANGG⁴ et LIHL⁵ qui ont étudié la structure des amalgames de fer principalement par des mesures roentgéno-

⁴ JANGG et coll., *Z. Metallkde.* 49 (1958) 557-62.

⁵ LIHL, *Z. Metallkde.* 44 (1953) 160-6.

graphiques et magnétiques, ont fait plusieurs observations qui contribuent à nous faire admettre que le fer déposé sur le mercure par préélectrolyse, s'y trouve en réalité sous forme d'une suspension de très fines particules de fer. En effet ces auteurs ont pu mettre en évidence des particules «primaires» dont le diamètre est de 55 Å. Ces particules sont susceptibles de grossir puis de s'agglomérer entre elles sous l'influence de différents facteurs tels que la température ou une forte densité de courant (lorsque l'amalgame est préparé par électrolyse).

Il est alors logique de penser, dans le cas de la polarographie inverse, que seules les suspensions suffisamment fines permettent d'obtenir un pic de dissolution bien marqué, et que, au contraire, lorsque la suspension est trop grossière la diffusion du métal dans le mercure est inhibée et que l'oxydation du fer n'est alors possible que simultanément avec celle du mercure. Or, si, parmi les résultats décrits ci-dessus, on note les facteurs qui empêchent d'obtenir un pic d'oxydation bien marqué, on constate qu'il s'agit, si l'on exclut le proton sur l'action duquel nous avons déjà donné une explication, des trop fortes concentrations en FeII et des potentiels de préélectrolyse trop négatifs. Or dans les deux cas ces facteurs conduisent à une augmentation du courant de préélectrolyse et donc de la densité de courant sur l'électrode. D'autre part, des expériences récentes portant sur l'étude de l'influence de la température sur la hauteur du pic d'oxydation nous a permis de constater qu'une élévation trop forte de cette température finit par provoquer la disparition totale du pic.

En conclusion on peut donc admettre, que, dans des conditions opératoires «douces», le fer se dépose durant la préélectrolyse sous forme d'une très fine suspension, à la surface du mercure. Par contre, si l'on soumet l'amalgame obtenu à des conditions plus draconiennes, la suspension se transforme, devient plus grossière, et de cette manière, empêche la formation d'un pic de redissolution.

J. BUFFLE, D. MONNIER et W. HÆRDI

Laboratoire de Chimie analytique et minérale
Université de Genève

Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartig an Kunsthharzaustauscher gebundenen Bausteinen*

35. Mitteilung über Peptidsynthesen¹

Summary

Esters of N-protected amino acids activated with 4-hydroxyazobenzenesulfonic acid-4' (I) react, ionically bound to the anion exchanger Dowex 1 × 2, with esters of second amino acids or peptides in formamide as a sol-

vent in this liquid-solid phase system under peptide bond formation.

* Eingegangen am 10. November 1967.

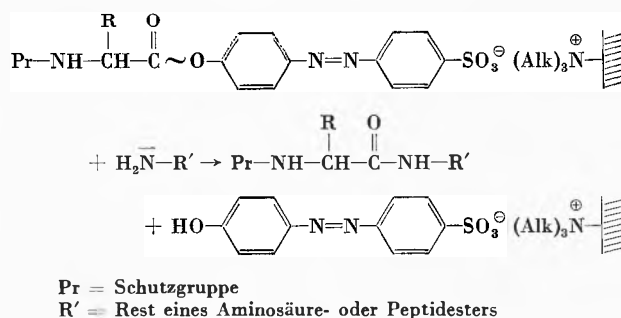
¹ 34. Mitteilung: TH. WIELAND und CH. BIRR, *Angew. Chem.* 78 (1966) 303.

Die Verwendung unlöslicher, quellbarer oder poröser Feststoffe als Träger der Substrate organisch-chemischer Synthesen, wie sie von MERRIFIELD² und von LETSINGER³ zuerst in der Peptidchemie verwendet, später auch auf das Polynukleotidgebiet ausgedehnt wurde⁴, hat unbestreitbare technische Vorteile. Läßt man die Synthesen unter Kondensation an verankerten Substanzen ablaufen, so bereitet die Reinigung der Produkte wenig Schwierigkeiten, weil das Harz zusammen mit seinem daran haftenden Syntheseprodukt in einfacher Weise ausgewaschen werden kann. Benutzt man das Harz als Träger einer an der Reaktion teilnehmenden Komponente, die sich mit einer zweiten zu einem löslichen Produkt umzusetzen hat, so garantiert ein gewisser Unterschub an der zweiten Komponente vollständigen Umsatz und leichte Abtrennbarkeit vom noch am Harz gebundenen, daher unlöslichen Überschuß. Diese Variante der «Synthesen am Feststoff» wurde vor einiger Zeit bei Peptidsynthesen dadurch verwirklicht, daß kovalent an einen stark sauren Phenoplasten gebundene und somit aktivierte N-Acylaminosäuren mit der Lösung von Estern zweiter Aminosäuren oder Peptide beim Schütteln mit dem Harz oder beim Durchlaufen des säulenförmig gepackten Harzes umgesetzt wurden^{1,5-7}.

Bei allen bisher angewandten Synthesen am Feststoff besteht eine gewisse Schwierigkeit beim Schritt der kovalenten Anheftung eines Reaktionspartners an das Trägerpolymere, die in dem Maß wächst, wie die Größe des anzuheftenden Moleküls zunimmt. Außerdem besteht manchmal der Wunsch, ein Intermediärprodukt einer längeren Synthesefolge in löslicher Form in die Hand zu bekommen. Deshalb faßten wir die Idee einer reversiblen Fixierung ins Auge. Hier kam die Ionenbindung an einen Austauscher in Betracht. Diese neue Variante wurde zunächst an den von uns früher¹ bearbeiteten, am Harz aktivierten Aminosäuren ausprobiert.

Wir benutzen als Trägerharz den Anionenaustauscher Dowex 1 × 2 und als Anker für die aktivierten Amino-

säuren deren Estergruppe mit 4-Hydroxyazobenzolsulfonsäure-4'. Wie schon anderen Azobenzolderivaten, die sich bei LOSSE und BARTH⁸ als aktivierte Ester erwiesen hatten, kommt diese Eigenschaft auch den Verbindungen des Typs 1 zu. Sie bleibt auch bei der Salzfixierung an den Austauscher erhalten, der dabei orangerot wird.



Als Schutzgruppe Pr in 1 diente der photolytisch entfernbare 3,5-Dimethoxybenzyloxycarbonylrest^{5,9}, hier als $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ bezeichnet. Einige derartig acylierte Aminosäureester (I) des Azofarbstoffs wurden durch Schütteln mit Dowex 1 × 2 in Formamid so stark beladen, daß etwa 1,5 mMol pro Gramm gebunden wurden. Um nur ein Beispiel zu nennen: 10 g des mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ -L-Phenylalaninazofarbstoffester 1 (etwa 15 mMol) beladenen Harzes wurden in einer kleinen Kolonne bei 40° unter Durchpumpen von unten mit der Lösung von 700 mg L-Alanylglycinmethylesterhydrobromid (3 mMol) und 0,42 ml Triäthylamin (zur Freisetzung der Base) in Formamid reagieren gelassen (Durchfluß: 1 ml pro Minute). Das orangefarbene Harz färbte sich beim Eintritt des Esters blutrot, die rote Zone verzehrte sich während des Durchlaufens von unten her. Aus dem gelben Auslauf (300 ml) wurden nach Einengen auf 10 ml, Eingießen in Wasser, Ausschütteln mit Essigester und Herausholen der farbigen Verunreinigungen mit eiskalter 1-n Natronlauge nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther 1,04 g (69%) des Tripeptidesters $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ -Phe-Ala-Gly OCH_3 vom Smp. 162–164° erhalten, dessen Säurehydrolysat die korrekte Aminosäurezusammensetzung zeigte.

TH. WIELAND und CH. BIRR*

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt am Main

² R. B. MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.

³ R. L. LETSINGER und M. J. KORNET, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3045.

⁴ R. L. LETSINGER und V. MAHADEVAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3526, 88 (1966) 5319. L. R. MELBY und D. R. STROBACH, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 450.

⁵ TH. WIELAND und CH. BIRR, in *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 103; *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium, Noordwijk, The Netherlands, September 1966*.

⁶ M. FRIDKIN, A. PATCHORNIK und E. KATCHALSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4646, 88 (1966) 3164.

⁷ A. PATCHORNIK, M. FRIDKIN und E. KATCHALSKI, in *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 91; *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium Noordwijk, The Netherlands, September 1966*.

* Teil der Dissertation von CH. BIRR, Universität Frankfurt am Main 1967 (D 30).

⁸ G. LOSSE und A. BARTH, *Z. Naturforsch.* 19b (1964) 264; A. BARTH, *Liebigs Ann. Chem.* 683 (1965) 216.

⁹ J. W. CHAMBERLAIN, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1658.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis 1966. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Preis für das Jahr 1966 der Arbeitsgemeinschaft der beiden Genfer Professoren Dr. EDUARD KELLENBERGER, Vorsteher des Laboratoriums für Biophysik, und Dr. ALFRED TISSIÈRES, Vorsteher des Laboratoriums für genetische Biochemie, zugesprochen, in Anerkennung ihrer Leistungen auf dem Gebiete der Molekularbiologie.

Ehrenpromotionen. Anlässlich des 112. Stiftungsfestes der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wurde die Würde eines Ehrendoktors verliehen: Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Organisch-Chemisches Institut der Universität Basel, in Würdigung seiner Verdienste als Erforscher von theoretisch und praktisch wichtigen Naturstoffen und als akademischer Lehrer; Prof. Dr. ROBERT BURNS WOODWARD, Harvard University, Cambridge (Mass., USA), seit 1963 zudem Leiter des Woodward-Forschungsinstituts in Basel, in Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie organischer Naturstoffe, die über das unmittelbare Ziel hinaus Sprache und Denkweise in der heutigen organischen Chemie geprägt und die Grundlagen dieser Wissenschaft erweitert haben; Prof. Dr. TOM F.W. BARTH von der Universität Oslo in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Petrographie, Geochemie und Kristallographie.

Die Universität Paris ernannte PIERRE FAVARGER, Professor für medizinische Biochemie an der Universität Genf, zum Ehrendoktor.

Carl-Engler-Medaille. Prof. Dr. H. LUTHER, Direktor des Instituts für Chemische Technologie und Brennstofftechnik an der Technischen Hochschule Clausthal, wurde die Carl-Engler-Medaille der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie verliehen.

Universität Bern. Prof. Dr. WERNER STUMM, Professor für angewandte Chemie an der Harvard University in Cambridge (USA), wurde mit einer Gastprofessur für angewandte Grenzflächenchemie betraut. – Prof. Dr. BEAT HAHN wurde zum Ordinarius für Experimentalphysik, insbesondere Hochenergiephysik, ernannt.

Universität Zürich. Dr. WERNER LUDWIG hat sich für das Gebiet der Chemie der Koordinationsverbindungen habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. WILHELM SIMON wurde zum Extraordinarius für organische Instrumentalanalyse befördert.

† Dr. C. H. Gossweiler-Wander. Im 72. Lebensjahr starb in Bern Dr. iur. C. H. GOSSWEILER-WANDER, ehemaliger Vizepräsident des Verwaltungsrates der Firma Dr. A. Wander AG. Während mehr als vierzig Jahren hat der Verstorbene seine Lebensarbeit in den Dienst seiner Firma gestellt, von 1945 bis 1965 als Vizepräsident des Verwaltungsrates. Während mehr als zwanzig Jahren gehörte er auch dem Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie an.

† Dr. Arthur Locher. In Basel starb im Alter von 68 Jahren Dr. ARTHUR LOCHER, Vizepräsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG in Basel. Nach Abschluß seiner Studien an der ETH in Zürich im Jahre 1925 trat Dr. Locher in die Firma Sandoz AG ein und arbeitete sich als Forschungsschemiker bis zum Chef des Farbstoffdepartements und zum Vizepräsidenten des Verwaltungsrates herauf. Ebenso gehörte er den Verwaltungsräten großer chemischer Unternehmungen in England, den Vereinigten Staaten, Italien und Brasilien an. Eine kurze Würdigung seiner Tätigkeit erschien in *Chimia* 13 (1959) 203, anlässlich seines 60. Geburtstages.

† C. N. Hinshelwood. Im Alter von 70 Jahren starb Sir CYRIL NORMAN HINSHELWOOD, Professor am Imperial College of Science and Technology, London, der für seine Leistungen auf dem Gebiet der Reaktionskinetik 1956 den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 11. Januar: Prof. Dr. U. SCHÖLLKOPF (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Synthese von Cyclopropyläthern und Cyclopropanolen durch Carbenübertragung.

Berner Chemische Gesellschaft. 12. Januar: Prof. Dr. G. HERRMANN (Institut für anorganische Chemie und Kernchemie, Johann-Gutenberg-Universität, Mainz), Schnelle chemische Trennungen zum Studium kurzlebiger Atomkerne.

Chemische Gesellschaft Freiburg. 8. Januar: Prof. Dr. U. SCHÖLLKOPF (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Synthese von Cyclopropyläthern und Cyclopropanolen durch Carbenübertragung – Solvolyse von Cyclopropyltosilaten.

Chemische Gesellschaft Zürich. 10. Januar: Prof. Dr. U. SCHÖLLKOPF (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Synthese von Cyclopropyläthern und Cyclopropanolen durch Carbenübertragung – Solvolyse von Cyclopropyltosilaten.

Section de Chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 10 janvier: PD Dr. E. SCHUMACHER (CIBA Photochemie S. A., Fribourg), Quelques aspects de la théorie de l'image latente.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 11. Januar: HANS A. TRABER (Zürich), Ameisen unter der Lupe – ein Filmvortrag.

Lipide, Isoprenoide, Steroide. Die Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie veranstaltet vom 7. bis 19. Januar 1968 in München ihre Wintertagung unter dem obengenannten Thema. Anfragen sind zu richten an das Institut für Physiologische Chemie, Goethestraße 33, D-8 München 15.

Modern Chemistry in Industry. Die IUPAC führt vom 11. bis 14. März 1968 in Eastborne (England) eine Tagung mit diesem Thema durch. Es sind drei Plenarsitzungen vorgesehen mit den Themen: 1. Modern Chemistry in Industry, 2. The Involvement of Science in Industry, 3. Can Scientists find Satisfaction in Industry? Daneben finden Spezialsitzungen statt über die Themen «Raw materials, energy and human needs», «Invention, design and operation of chemical processes», «The products of the chemical industry». Auskunft erteilt das Generalsekretariat der IUPAC, Dr. R. MORF, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. Ltd., 4002 Basel.

EUCHEM-Konferenz über Probleme der Nichtstöchiometrie. In der Zeit vom 7. bis 11. April 1968 findet auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland) eine EUCHEM-Konferenz über «Pro-

bleme der Nichtstöchiometrie» statt. Folgende Unterthemen werden behandelt: 1. Die Chemie nichtstöchiometrischer Phasen, 2. Kristallographische Aspekte nichtstöchiometrischer Phasen, 3. Thermodynamik nichtstöchiometrischer Phasen, 4. Valenzchemie von Verbindungen der Übergangselemente, 5. Untersuchungsmethoden. Vorläufige Anmeldeunterlagen können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, 6000 Frankfurt am Main, angefordert werden, die auch die Tagung organisiert.

Kolloquien der IAE O. Für die folgenden Kolloquien der Internationalen Atomenergie-Organisation können die Anmeldungen an das Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Gurtengasse 3, 3003 Bern, Tel. (031) 61 50 54, gesandt werden, wo auch detaillierte Programme zur Verfügung stehen: Colloque sur l'effet des rayonnements sur la différenciation cellulaires, in Monaco, vom 1. bis 5. April 1968. – Colloque sur l'économie des combustibles nucléaires, in Gottwaldow, vom 27. bis 31. Mai 1968. – Colloque sur l'utilisation des radioisotopes et des rayonnements dans les études sur les matières organiques du sol, in Wien, vom 15. bis 19. Juli 1968. – Colloque sur la production magnétohydrodynamique d'électricité, in Warschau, vom 24. bis 30. Juli 1968.

Analytica 68. «Biochemische Analytik» ist das Thema einer gemeinsamen Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, der Gesellschaft für Biologische Chemie, der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft und der Deutschen Gesellschaft für Klinische Chemie, die unter Leitung von Prof. Dr. Dr. E. WERLE vom 29. April bis 2. Mai 1968 in München stattfindet. Alle wichtigen Gebiete moderner biochemischer Analytik werden in Hauptreferaten und Kurzvorträgen behandelt. Während der Tagung findet ein internationales Symposium über «Statistische Qualitätskontrolle im analytischen Laboratorium» statt. Verbunden mit dem Kongreß ist die internationale Fachausstellung «Analytica 68», auf der Laboratoriumsgeräte und Einrichtungen gezeigt werden. Auskunft erteilt PD Dr. H. SCHIEVELBEIN, Klinisch-Chemisches Institut an der Chirurgischen Universitätsklinik, Nußbaumstraße 20, D-8 München 15.

Die 41. Internationale Brüsseler Mustermesse findet vom 20. April bis 1. Mai 1968 statt.

Second International High Pressure Conference 1968. Vom 13. bis 17. Mai 1968 findet in Schloß Elmau bei München die 2. Internationale Hochdruck-Konferenz mit dem Thema «Properties of Fluids and Molecular Interactions at Elevated Pressure» statt. Es umfaßt die Gruppen: Equilibrium Properties; Chemical Kinetics and Transport Phenomena; Aqueous Solutions and Fused Salts; Phase Equilibria; Fluid Metals. Die Anzahl der Teilnehmer wird auf etwa hundert beschränkt. Provisorische Anmeldungen und Einreichung von Vorträgen sind direkt an den Vorsitzenden der Konferenz 1968, Professor E. U. FRANCK, Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-75 Karlsruhe (Deutschland), oder an das Sekretariat der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dr. W. FRITSCHKE, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, D-6 Frankfurt am Main, zu richten. Weitere Auskunft erteilt Dr. P. GUYER, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätsstraße 6, 8006 Zürich.

Internationaler Ingenieurkongreß. Das Direktionskomitee der Fédération Européenne d'Associations Nationales d'Ingenieurs (FEANI) hat beschlossen, den V. Internationalen Ingenieurkongreß der FEANI vom 26. bis 31. Mai 1968 in Athen durchzuführen. Der Kongreß hätte ursprünglich bereits im Mai dieses Jahres stattfinden sollen. Das Thema lautet unverändert «Ingenieurarbeit, Wirtschaftswachstum und Sozialstruktur». Auskunft erteilt die Kammer für Technik von Griechenland, Karageorgi-Servias-Straße 4, Postfach 673, Athen (Griechenland).

Internationale Apotheker-Fachmesse in Basel. Vom 13. bis 17. Juni 1968 wird in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel erstmals für die Schweiz eine Internationale Apotheker-Fachmesse durchgeführt. Der Schweizerische Apothekerverein,

der ideeller Träger der Veranstaltung ist, verbindet die Jubiläumsfeier zum 125-jährigen Bestehen seiner Organisation mit der Fachmesse und einem Fachkongreß.

4. Internationaler Kongreß über Katalyse. Der 4. Internationale Kongreß für Katalyse findet in Moskau vom 23. bis 29. Juni 1968 statt. Das Hauptthema lautet: Prinzipien der Voraussage der katalytischen Aktivität. Daneben sind sechs Sitzungen über mehr allgemeine Themen vorgesehen. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an Dr. B. D. POLKOVNIKOV, Generalsekretär des 4. Internationalen Kongresses für Katalyse, Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Leninskii Prospekt 47, Moskau B-334.

Internationales Symposium über makromolekulare Chemie. Die IUPAC veranstaltet ein Internationales Symposium über makromolekulare Chemie in Toronto (Kanada) vom 3. bis 6. September 1968. Hauptthemen der Tagung sind: Molekularstruktur und Moleküleigenschaften; Kristallisation und Morphologie; Eigenschaften von makromolekularen Lösungen; Struktur und physikalische Eigenschaften fester makromolekularer Verbindungen und Systeme; Struktur und Funktion von Biopolymeren. Auskunft und Anmeldeunterlagen sind erhältlich beim Organisationskomitee des Internationalen Symposiums über Makromolekulare Chemie, Box 932, Terminal A, Toronto (Kanada).

11. Internationale Konferenz über Komplexchemie. In Haifa findet vom 8. bis 12. September 1968 und in Jerusalem vom 16. bis 18. September 1968 die 11. Internationale Konferenz über Komplexchemie statt. Im Rahmen von verschiedenen Symposien sollen ausgewählte Kapitel aus dem Gebiet der Komplexchemie behandelt werden. Näheres ist zu erfahren bei Professor MICHAEL CAIS, Chairman der 11. International Conference on Coordination Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa (Israel).

Chemische und physikalisch-chemische Aspekte der Papierherstellung. Die IUPAC-Sektion für Zellstoff, Papier und Pappe veranstaltet vom 10. bis 13. September 1968 in Prag ein wissenschaftliches Symposium über dieses Thema. Auskunft erteilt das Vorbereitungskomitee des IUPAC-Symposiums, J. HAVRANEK, Direktor des Forschungsinstituts für Papier und Zellstoff, Lamačská 7, Bratislava (Tschechoslowakei).

Interpack 1969. Die nächste Interpack, 5. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen, findet vom 10. bis 16. Mai 1969 in Düsseldorf statt. Die Organisation liegt in den Händen der Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA.

Nuclex 69. Die 2. Internationale Fachmesse mit Fachtagungen für die kerntechnische Industrie wird als Nuclex 69 vom 6. bis 11. Oktober 1969 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden.

Didacta. Die vom Verband Europäischer Lehrmittelfirmen Eurodidac, mit Sitz in Freiburg im Breisgau, veranstaltete Lehrmittelmesse Didacta findet vom 7. bis 11. Juni 1968 in Hannover statt und im Frühsommer 1970 wiederum in Basel.

Zwei neue Zeitschriften der American Chemical Society. Die ACS kündigt für 1968 die Herausgabe von zwei neuen Zeitschriften an. 1. *Macromolecules:* Diese zweimonatlich erscheinende Zeitschrift soll als Forum für die Grundlagenforschung über Polymerchemie dienen. 2. *Accounts of Chemical Research:* Die monatlich erscheinenden «Accounts» sollen in gedrängter Form einen Überblick über laufende Forschungsarbeiten geben und in Übersichtsartikeln neueste Resultate und Hypothesen in begrenzten Gebieten der chemischen Forschung diskutieren. Während des ersten Erscheinungsjahres werden die «Accounts» versuchsweise an alle Mitglieder der Gesellschaft unentgeltlich versandt. Anfragen und Bestellungen sind zu richten an die American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street NW, Washington DC 20036 (USA).

Fachbuchkatalog über Kunststoffe. Anlässlich der 5. Internationalen Fachmesse der Industrie, «Kunststoffe 67», hat die

Buchhandlung Lincke in Düsseldorf einen Fachbuchkatalog über Kunststoffe herausgegeben. Er umfaßt das gesamte deutschsprachige Schrifttum zu den Themen Kunststoffherstellung, Kunststoffverarbeitung, Kunststoffverwendung und ergänzende Wissenschaften sowie die wesentlichen und neuesten englischen und amerikanischen Standardwerke. Der Katalog wird an alle Interessenten kostenlos abgegeben und durch laufende Nachträge ergänzt. Anfragen sind zu richten an die Buchhandlung Claus Lincke, Postfach 5206, D-4 Düsseldorf.

Compte-Rendus du Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides. Die Vorträge des Kolloquiums über feste Mineralphosphate, das vom 16. bis 20. Mai 1967 in Toulouse stattfand, werden demnächst in zwei Bänden erscheinen. Anfragen betreffend Subskription sind zu richten an Monsieur le Secrétaire du Colloque International sur les Phosphates Miné-

raux Solides, Département de Chimie Inorganique, rue des Trente-Six Ponts 38, F-31 Toulouse (France).

Permuterm Subject Index to Science and Technology. Das Institute for Scientific Information (ISI), 325 Chestnut Street, Philadelphia Pa. 19106 (USA), hat unter dem obengenannten Namen einen neuen Literatursuchdienst eingeführt. Er erfaßt 1600 Zeitschriften aus dem gesamten Gebiet der Naturwissenschaften und Technik. Mit Hilfe von Stichwortkombinationen können gesuchte Artikel sehr rasch aufgefunden werden.

Gulf General Atomic Europe. Die Gulf Oil Corp. gab die Unterzeichnung eines Vertrages bekannt, wonach die Gulf Oil Corp. die General Atomic, eine Abteilung der General Dynamics Corp., übernimmt. Die General Atomic Europe, mit Hauptsitz in Zürich, wird ihre Tätigkeit nun unter dem Namen Gulf General Atomic Europe weiterführen.

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

Generalversammlung und Wintertagung 1968

Die Wintertagung mit der ordentlichen Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am

Samstag, den 27. Januar 1968, bei der Firma INRESCOR in Schwerzenbach

stattfinden. Am Vormittag werden ein Einführungsvortrag von Direktor Dr. PFEIFER und drei Kurzvorträge über Spezialaufgaben der INRESCOR gehalten. Nach einem Mittagessen können am Nachmittag die Laboratorien der INRESCOR besichtigt werden. Die Generalversammlung findet anschließend um 15.30 Uhr ebenfalls in Schwerzenbach statt. Das detaillierte Programm wird im Januar-Heft 1968 der *Chimia* publiziert. Die Mitglieder des Verbandes erhalten wie üblich eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten können sich bei der Geschäftsstelle des SchV, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telephon (051) 329069, melden.

Neues Mitglied

Huber Urs, stud. chem., Im Mooshof 4, 8404 Winterthur

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen Arbeitsgruppe «Destillation»

Summary of Contributions to Informal Discussion Meeting on Industrial Fractionating Devices, held at Ludwigshafen on 19th June 1967

The evaluation of fractionating devices generally involves consideration of efficiency, operating range, maximum permissible loading and pressure drop. These quantities on their own are however not decisive for the overall appraisal of a distillation column, since one is above all interested in the comparative capital cost for a given separation problem, i. e. those costs which are related to the throughput and efficiency of a particular column volume. This specific column volume is identical with the reciprocal value of the volumetric efficiency, hence either conception can be used for the overall characterisation of a separation installation.

Since the efficiency and permissible loading of column internals is system-dependent, absolute comparisons can only be carried through for equipment which is investigated with the same mixtures and under the same conditions. In order to facilitate the comparison of results from differing investigations, it is recommended to express the permissible loading as a load factor λ defined through

$$\lambda = U_V \sqrt{\frac{\varrho_V}{\varrho_L - \varrho_V}} \text{ m/s}$$

with: U_V = superficial vapour velocity m/s,
 ϱ_V = vapour density kg/m³,
 ϱ_L = liquid density kg/m³.

This load factor is a function of the flow parameter φ defined through:

$$\varphi = \frac{U_L}{U_V} \sqrt{\frac{\varrho_L}{\varrho_V}}$$

It is further to be borne in mind that when scaling up an installation, the values of the performance data used for its evaluation can alter significantly.

This last point was illustrated by way of a comprehensive investigation on dual flow trays and downcomer trays. It was shown that when scaling-up, the efficiency of dual flow trays decreased through increasing by-passing while, with downcomer trays, the separation efficiency increased because of an increasing cross-flow effect. Conversely, the maximum permissible loading of dual flow trays increased with scaling-up while in the case of downcomer trays the danger exists that capacity would decrease unless special precautionary measures are taken to hold constant the length of the overflow weir per unit of tray surface.

The sort of problems that can arise in making cost comparisons were illustrated by a discussion of specific apparatus costs of packed and plate columns. First of all Intalox saddles, Pall rings and Raschig rings were dealt with, these being fabricated either from metal or from ceramic material. Glitsch-Grids were also dealt with and finally sieve plates, Thormann plates and Kittel plates. Attention was drawn to the difficulties that arise when cost comparisons are made which take into account the variations in the cost of the ancillary equipment associated with different types of column.

Extensive research results comparing metallic Pall rings and metallic Raschig rings indicated a higher capacity and a lower pressure drop per theoretical plate for the Pall rings. Although the pressure drop per unit column height varied considerably when either the test system or the packing dimensions were altered, nevertheless the pressure drop per theoretical plate showed only slight fluctuations. A modified Sherwood correlation with an altered liquid viscosity component was established, and this permitted flooding load prediction of a greater accuracy than had hitherto been possible.

Studies of the vacuum distillation of fatty acids in which metallic Pall rings and ceramic Intalox saddles were compared, established the higher throughput and lower pressure drop per theoretical plate with Pall rings.

New measurements on an air/water system at atmospheric pressure carried out on a perforated plate led to the interesting result that, in the region of the lower load limit, the weeping rate expressed as a function of the liquid height at constant gas-loading passed through a maximum value. Further investigations will be necessary to determine the extent to which these data are transferable to industrial scale sieve plates.

Industrial scale data on the performance of sieve plate columns in liquid air separation processes were reported. In the particular design for this service, use is made of parallel liquid flow on adjacent trays. It is interesting to observe that for these special columns the same volumetric performance is obtained as for ordinary plate columns as used in the process industries.

The Hyflex tray developed in the Chemical Engineering Department of Birmingham University seems, on the basis of early test results, to show particularly high flexibility. However, further comparative investigations are required for a final judgment regarding this new development.

With the aid of a cost comparison related to a given separation, it can be shown that for sieve plate columns and valve plate columns a smaller plate spacing (down to 12 inches) is advantageous. Under these conditions the costs of a plate column and those of a packed column with 50 mm metallic Pall rings are approximately equal, even for higher throughputs.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

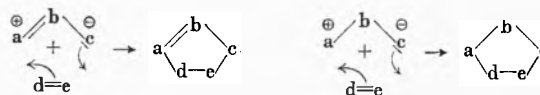
Sommerversammlung vom 30. September 1967
in Schaffhausen

Wissenschaftlicher Teil

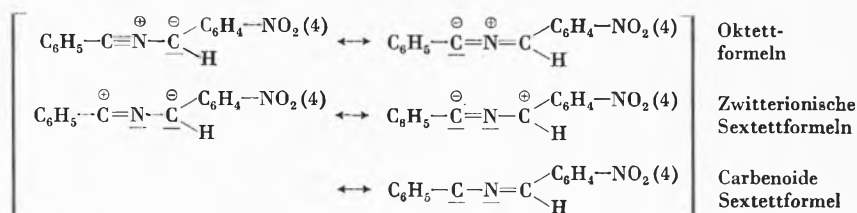
Hauptvortrag

R. HUISGEN (Institut für Organische Chemie der Universität München), *Neues über 1,3-Cycloadditionen*

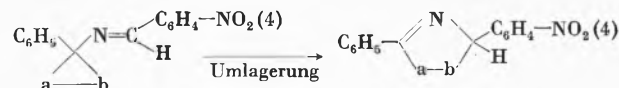
Die Verallgemeinerung des Schemas der 1,3-dipolaren Cycloaddition (München 1959) ließ zahlreiche neue Verbindungsklassen voraussehen. Zwei von diesen werden herausgegriffen;



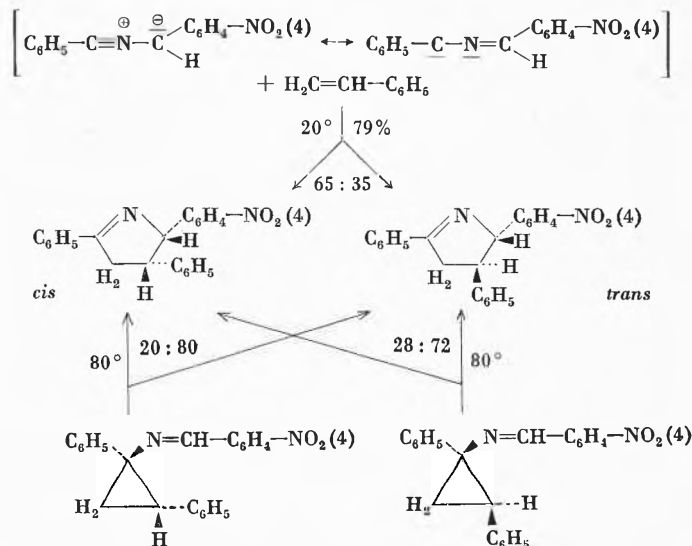
an ausgewählten Beispielen aus der Chemie der Nitrilylide und Azomethin-ylide werden die Eigenheiten der Mehrzentren-Cycloaddition besprochen.



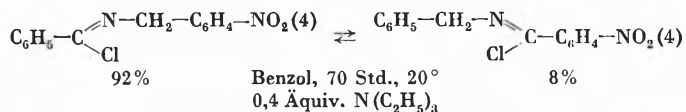
Das vorstehende Benzonitril-[4-nitro-benzylid] wird aus N-[4-Nitro-benzyl]-benzimidchlorid durch HCl-Abspaltung freigesetzt und *in situ* an zahlreiche Dipolarophile (winkelgespannte Olefine, α,β -ungesättigte Carbonester, Aldehyde, Nitrile, CS-Doppelbindungen u. a.) addiert. Die Oktett-Grenzformeln zeigen die weitgehende Ladungskompensation, die Sextettformeln die Ambivalenz der 1- und 3-Position.



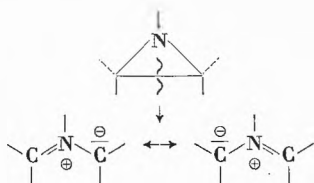
Die carbenoide Grenzformel läßt möglich erscheinen, daß zuerst 1,1-Cycloaddition an Dipolarophile $a = b$ stattfindet,



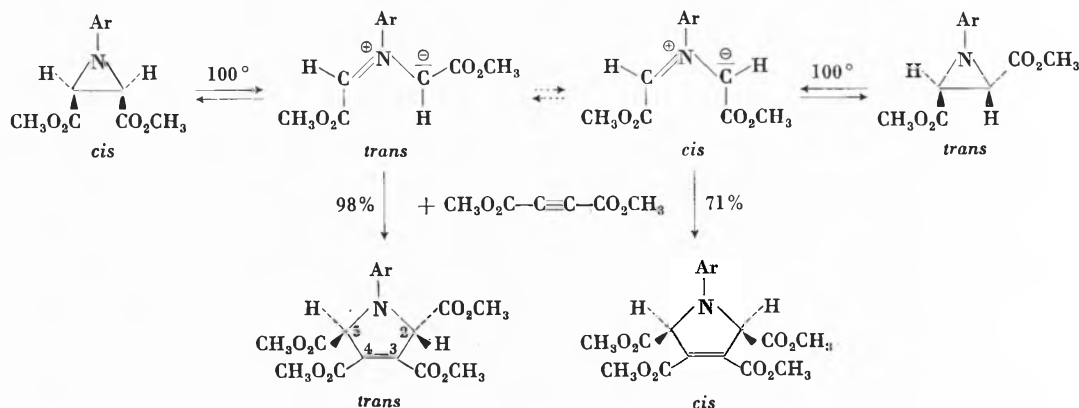
gefolgt von einer Erweiterung des 3gliedrigen zum 5gliedrigen Ring. Aus den unabhängig synthetisierten 4-Nitro-benzyliden-[1,2-diphenyl-cyclopropylaminen] werden tatsächlich die gleichen epimeren Δ^1 -Pyrroline erhalten wie aus Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und Styrol. Die unterschiedlichen Epimerenverhältnisse und Reaktionstemperaturen schließen jedoch den Cyclopropan-Abkömmling als Zwischenstufe der 1,3-dipolaren Cycloaddition des Nitrilylids aus.



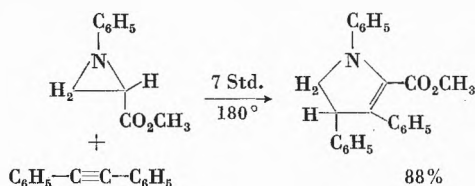
Ein neues Tautomerie-Gleichgewicht von Imidchloriden stellt sich in Gegenwart von Basen ein. Nicht die zugehörigen Nitrilylde sind Zwischenstufen, sondern α -Chlor-azomethine, die aus den Imidchloriden durch Protonenwanderung und Verschiebung der CN-Doppelbindung hervorgehen.



Die thermische CC-Ringöffnung von Aziridinen führt zu Azomethin-yliden, wenn man für die Stabilisierung der negativen Ladung auf den C-Atomen durch elektronenanziehende Substituenten sorgt. Der 1-[4-Methoxy-phenyl]-aziridin-2,3-dicarbonsäureester liegt oberhalb 100° im Gleichgewicht mit dem Azomethin-ylid vor, das leicht Cycloadditionen an Dipolarophile mit CC- oder CN-Doppel- und Dreifachbindung, NN-, CO- oder CS-Doppelbindung eingeht.



Die Äquilibrierung der *cis-trans*-isomeren Aziridin-dicarbonester läßt sich mit hochaktiven Dipolarophilen – vorstehend für Acetylendicarbonsäureester formuliert – unterdrücken; die stereospezifisch gebildeten Cycloaddukte weisen in ihrer Konfiguration auf eine konrotatorische Ringöffnung der epimeren Aziridine. Dies entspricht der Woodward-Hoffmann-Vorausage für das isoelektronische Cyclopropyl-anion. Die Photolyse der Aziridine vollzieht sich disrotatorisch.



Schon eine Carbonestergruppe ermöglicht eine Öffnung des Aziridinringes zum Azomethin-ylid, allerdings erst bei 180°. Auch aromatische Ringe vermögen als Dipolarophile für die Cycloaddition der Azomethin-ylide zu dienen. *Autoreferat*

Kürzere Vorträge

K. HEUSLER (Woodward-Forschungsinstitut, Basel), *Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen* (als Übersichtsartikel auf S. 557 veröffentlicht).

H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Über das Fungistatikum Variotin* (wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

C. H. SCHNEIDER und A. L. DE WECK (Dermatologische Klinik der Universität Bern), *Immunologische Gesichtspunkte der Penicillinchemie* (erscheint als Übersichtsartikel in *Chimia* 22 [1968]).

B. DONZEL, U. LUDSCHER, P. MOSER und R. SCHWYZER (ETH, Zürich), *Über intramolekulare Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe vom Typus des N-Phthalyl-phenylalanins* (kein Manuskript eingegangen).

P. WIELAND und G. ANNER (CIBA AG, Basel), *Synthese von 7 α -Methyl-3-oxo- $\Delta^{4,9,11}$ -19-norandrostatrienen*

3-Oxo-7 α -methyl- $\Delta^{4,9,11}$ -19-norsteroiden lassen sich in guter Ausbeute durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure, Aluminiumoxid und Bortrifluorid in die biologisch hochwirksamen 3-Oxo-7 α -methyl- $\Delta^{4,9,11}$ -19-norsteroiden überführen. Die als Ausgangsmaterial benötigten $\Delta^{5(10),9(11)}$ -Diene sind über verschiedene Zwischenstufen aus 7 α -Methylöstron zugänglich. Die genaue Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte befindet sich in *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1453. *Autoreferat*

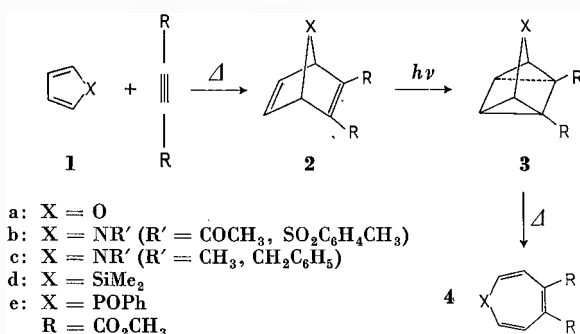
R. KITZING und H. PRINZBACH (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Heteroquadricyclane – Heterotropolidene*

Die im Lausanner Arbeitskreis entwickelte¹, durch die Reaktionsfolge 1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 4 skizzierte neue Synthese für Heterotropolidene 4 erlaubt die Darstellung zahlreicher, unterschiedlich substituierter Derivate von 3 und 4². Photolyse 2 $\rightarrow$ 3 wie auch Pyrolyse 3 $\rightarrow$ 4 sind weitgehend von der Art der Substitution unabhängig. Die Ausbeuten an 4 betragen durchschnittlich 60 bis 90%.

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich erste Derivate des tetrazyklischen Amins 3b und daraus die entsprechenden Aze-

¹ H. PRINZBACH, M. ARGÜELLES und E. DRUCKREY, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1057.

² H. PRINZBACH, P. VOGEL und W. AUCE, *Chimia* 21 (1967) 469.



pine 4b gewinnen. Die Diels-Alder-Addition 1b → 2b gelingt mit befriedigender Ausbeute mit am Stickstoff durch Elektronenakzeptorgruppen substituierten Pyrrolderivaten; die UV-Spektren der Azanorbornadiene 2b sind wie diejenigen der Äther 2a durch relativ langwellige Absorptionsmaxima im Bereich von 270 bis 290 nm ausgezeichnet.

Die direkte Anregung mit Licht der Wellenlänge > 290 nm verursacht die praktisch quantitative Valenzisomerisierung zu 3b. Die Pyrolyse 3b → 4b läuft gegenüber 3a → 4a mit vergleichbarer Geschwindigkeit in einem um 80°C tieferen Temperaturbereich ab³. An N-alkylsubstituierten Derivaten von 2c wird gegenwärtig der Anwendungsbereich dieses Verfahrens abgesteckt.

Erste Versuche mit Sila- und Phospha-norbornadienen 2d bzw. 2e offenbaren beachtliche Schwierigkeiten, lassen jedoch noch keine endgültige Aussage zu.

³ H. PRINZBACH, *Chimia 21* (1967) 194.

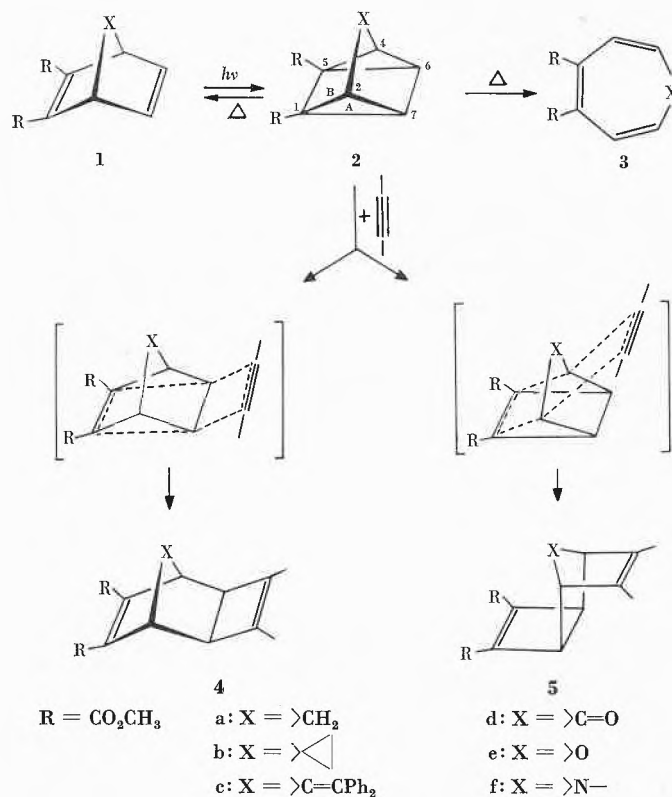
⁴ H. PRINZBACH, R. FUCHS und R. KITZING, *Angew. Chem.*, im Druck.

Autoreferat

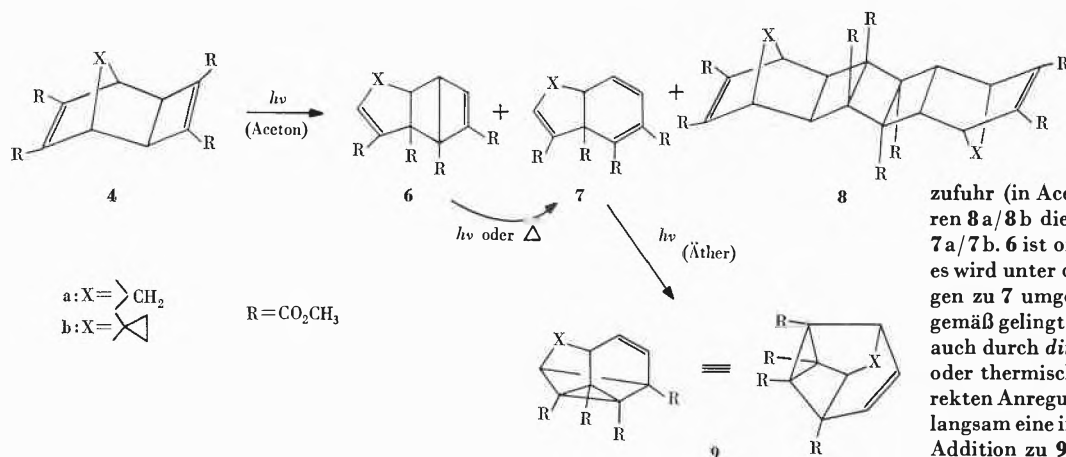
W. EBERBACH und H. PRINZBACH (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Cycloadditionen an das Bis-homo-cyclobutadien-System*

Der Pyrolyseverlauf der aus den Homodienen 1 zugänglichen Tetrazyklen 2 wird entscheidend durch die Natur der Brücke X bestimmt: mit einem sp²- oder sp³-hybridisierten C-Atom in der Brücke ist die Spaltung der Bindungen A zu 1¹, mit X = O² oder N³ ist die Spaltung der Bindungen B zu 3 bevorzugt.

Diese energiereichen Tetrazyklen addieren reaktionsfähige dienophile Partner, wie z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester, Propiolsäuremethylester oder Maleinsäureanhydrid, zu 1:1-Addukten, wobei – bislang ausnahmslos – in 2 die gleichen C–C-Bindungen wie bei der Pyrolyse beansprucht werden. Die Addition erfolgt bei 2a–2d in den Positionen 6/7 an das Bis-homo-cyclobutadien-System (C₁–C₇–C₈–C₅), bei den Äthern 2e und den Aminen 2f in den Positionen 2/4 an das Bis-homo-furan- bzw. Bis-homo-pyrrol-System (C₂–X–C₄–C₆–C₇), jeweils stereospezifisch zu den *exo*-Addukten 4a bis 4d bzw. 5e und 5f⁴.



Photoisomerisierungen mit 4 und 5 werden intensiv studiert. Beispielsweise liefern 4a und 4b bei der indirekten Energie-



zufuhr (in Aceton) neben den Dimeren 8a/8b die Isomeren 6a/6b und 7a/7b. 6 ist offenbar Vorstufe von 7, es wird unter den gleichen Bedingungen zu 7 umgewandelt. Erwartungsgemäß gelingt die Ringöffnung 6 → 7 auch durch direkte Lichteinstrahlung oder thermisch ab 130°C. Bei der direkten Anregung gehen 7a/7b jedoch langsam eine intramolekulare [2+2]-Addition zu 9a/9b ein⁵.

¹ H. PRINZBACH und J. RIVIER, *Tetrahedron Letters* 1967, 3713.

² H. PRINZBACH, M. ARGÜELLES und E. DRUCKREY, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1057; H. PRINZBACH, *Chimia 21* (1967) 194.

³ H. PRINZBACH, R. FUCHS und R. KITZING, *Angew. Chem.*, im Druck.

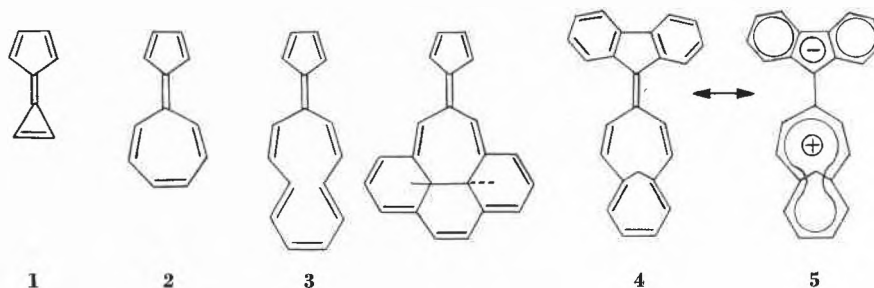
⁴ H. PRINZBACH, M. ARGÜELLES, P. VOGEL und W. EBERBACH, *Angew. Chem.*, im Druck. C. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1966) 4273.

⁵ W. EBERBACH und H. PRINZBACH, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

Autoreferat

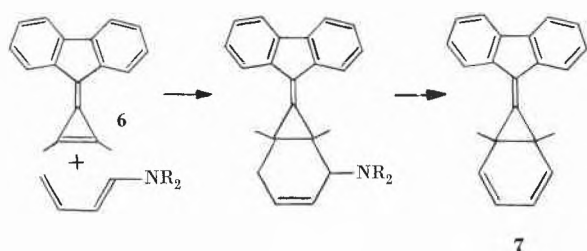
U. FISCHER, L. KNOTHE und H. PRINZBACH (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Pentahendecafulvalen: Synthese und Eigenschaften*

Pentahendecafulvalen **3** ist das nächsthöhere Homologe in der Reihe Calicen **1** – Sesquifulvalen **2**.

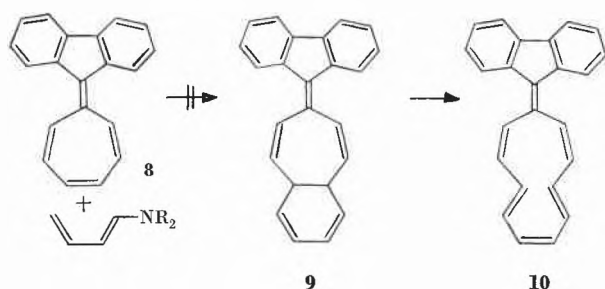


Zwei Synthesewege werden besprochen:

1. Der an der Sequenz $6 \rightarrow 7$ orientierte¹ Weg $8 \rightarrow 9 \rightarrow 10$ scheiterte auf der ersten Stufe:



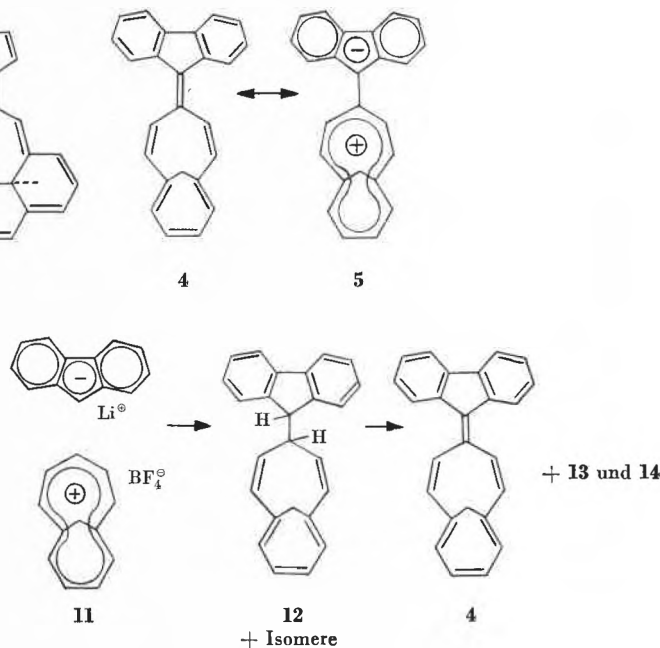
Im Gegensatz zum Calicen **6** setzt sich das Sesquifulvalen **8** nicht mit 1-Diäthylaminobutadien um.



2. Das Kation **11** liefert mit Fluorenyl-Lithium erwartungsgemäß² ein Gemisch von mindestens drei Positionsisomeren, deren Auftrennung Schwierigkeiten bereitet. Lediglich die symmetrische Verbindung **12** läßt sich rein isolieren. Nach Oxydation des Gemisches, z.B. mit Chloranil, werden drei $C_{25}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffe, eine gelbe (**4**) und zwei tiefrote (**13**, **14**) Verbindungen gewonnen. Abbauprobe sowie spektroskopische Daten beweisen für **4** die symmetrische Struktur, lassen jedoch für **13** und **14** keine zweifelsfreie Zuordnung zu.

Während **13** und **14** mit TCA Cycloadditionen eingehen und von HBF_4 /Äther protoniert werden, ist **4** jeweils resistent³.

Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß der dipolaren Grenzstruktur **5** bei der Beschreibung des Grundzustandes von **4** wenig Gewicht zukommt. Dementsprechend hat **4** ein Dipolmoment von lediglich 1,2 D (Benzol, 20°), ebenso groß wie das Moment von Dibenzosquifulvalen **8**, sehr viel kleiner aber als das Moment des analog substituierten Calicens **6** mit 4,9 D⁴.



⁴ H. PRINZBACH und E. WOISCHNIK, in Vorbereitung.

Autoreferat

J. GMEINDER und R. BERTHOLD (Sandoz AG, Basel), *Über eine neue Methode zur Herstellung von Biguaniden* (kein Manuskript eingegangen).

F. GERSON (ETH, Zürich), *Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikationen* (eine Publikation in extenso ist für *Chimia* 22 [1968] vorgesehen).

H. HOPFF und P. GALLEGRA (ETH, Zürich), *Über neue Silicium-aromatische Verbindungen* (kein Manuskript eingegangen).

B. MILIČEVIĆ (CIBA AG, Basel), *Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle*

Anhand des SHANNONSchen Unschärfemaßes und der grundlegenden Ideen des JAYNESSchen informationstheoretischen Formalismus kann die Mischungsentropie von z.B. einer perfekten Mischung sehr leicht abgeleitet werden. Dabei wird der Begriff Mischungsentropie auf nichts anders als einen Informationsverlust zurückgeführt. Bei athermischen Mischungen muß ein zusätzlicher Informationsverlust wegen des Vorhandenseins von verschiedenen r-Meren berücksichtigt werden, wobei man ebenfalls nach Ermittlung von *a-posteriori*-Wahrscheinlichkeiten leicht zur Mischungsentropie gelangen kann. Im Falle von einfachen Mischungen bedingt die Austauschenergie noch einen weiteren Informationsverlust. Unter Annahme der sogenannten quasichemischen Approximation folgt nach Berechnung der Transinformation bzw. ihres Erwartungswertes die GIBBSsche Mischungsfunktion, aus welcher man dann auf bekannte Weise die Mischungsentropie und Mischungsenthalpie ableiten kann. (Ein ausführlicher Bericht über diese Arbeit ist für die *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.)

Autoreferat

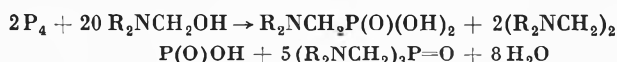
¹ H. PRINZBACH, U. FISCHER und R. CRUSE, *Angew. Chem.* 78 (1966) 268.

² M. J. S. DEWAR, G. J. GLEICHER und C. C. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1349.

³ H. PRINZBACH und L. KNOTHE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 620.

L. MAIER (Monsanto Research S.A., Zürich), *α -Aminoalkylierung von weißem Phosphor*

Bei erhöhter Temperatur reagiert weißer Phosphor mit N-Hydroxymethyldialkylaminen unter Bildung von hauptsächlich drei Produkten: Tris(dialkylaminomethyl) phosphinoxiden, Bis(dialkylaminomethyl) phosphinsäuren und Dialkylaminomethylphosphonsäuren nach der Gleichung:



Daneben wurde mit Hilfe der P^{31} -NMR-Spektroskopie noch die Bildung von fünf weiteren Produkten nachgewiesen. Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten ist abhängig vom Verhältnis der Reaktanten, dem pH und vom Lösungsmittel.

So ist die Ausbeute an Tris(dialkylaminomethyl) phosphinoxiden bei einem Verhältnis der Reaktanten von $P_w : CH_2O : HNR_2 = 1 : 2,5 : 2,5$, in schwach basischem bis neutralem Medium sowie bei Verwendung von Wasser-Alkohol als Lösungsmittel am besten.

Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung von tert.-Phosphinen, tert.-Phosphinoxiden, Phosphinsäuren und Phosphonsäuren erklärte. Einige physikalische Eigenschaften der dargestellten tert.-Phosphinoxide, $(R_2NCH_2)_3P=O$, $[R_2N=(CH_3)_2N, (C_2H_5)_2N, (C_4H_9)_2N, (cyclo-C_6H_{11})_2, C_4H_8N, C_5H_{10}N \text{ und } CH_2CH_2OCH_2CH_2N]$ wurden mitgeteilt¹.

Diese neue α -Aminoalkylierungsreaktion scheint auf weißen Phosphor begrenzt zu sein. Roter Phosphor, Arsen, Silicium und Zinn reagieren unter den mit weißem Phosphor angewandten Bedingungen nicht mit N-Hydroxymethyldialkylaminen.

¹ Kurzmiteilung L. MAIER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 549, *Angew. Chem. (Intern. Edit.)* 4 (1965) 527, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

Autoreferat

J. KELEMEN (University of Texas, Austin, Texas), *SCF-MO-Berechnungen an fluoro-aromatischen Verbindungen* (ein Autoreferat erscheint nachträglich im Januarheft 1968).

P. LERCH, R. LEMP et CL. GHIRARDI (EPUL, Lausanne), *Contribution à l'étude de l'hydrolyse basique des orthophosphates alcalino-terreux* (sera publié vraisemblablement dans *Chimia* 22 [1968]).

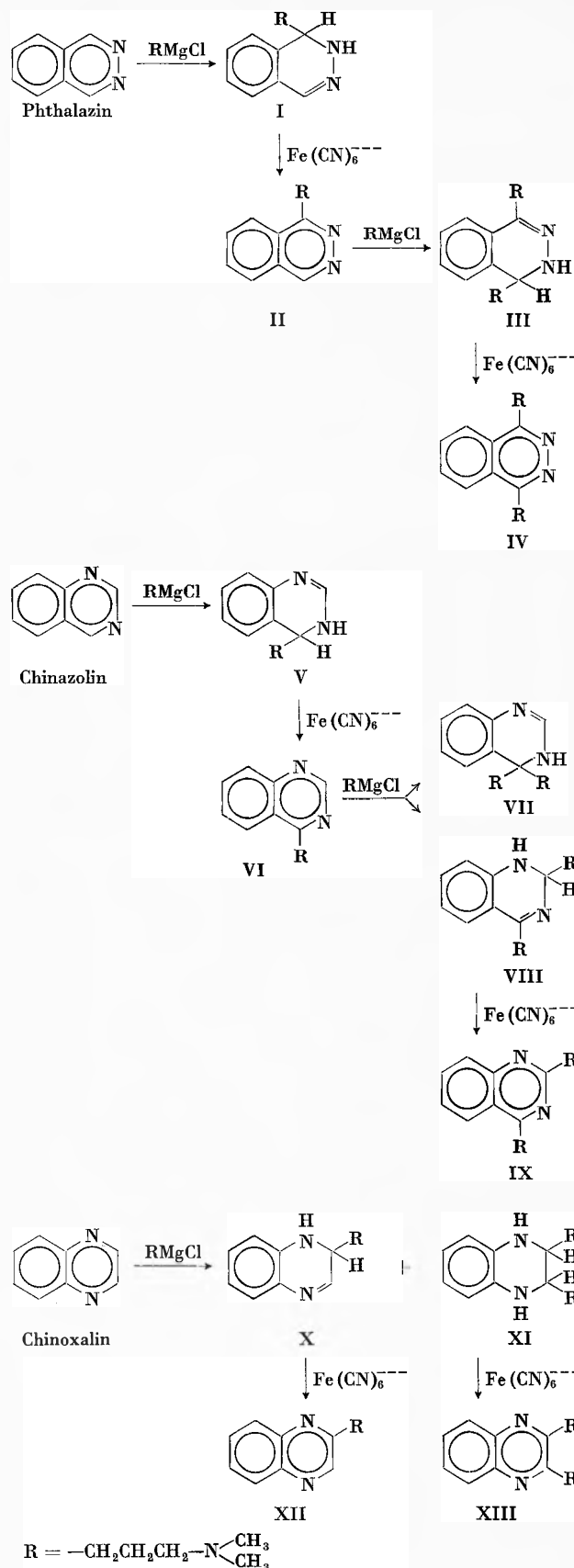
P. LERCH, A. DELAY et CL. FRIEDLI (EPUL, Lausanne), *Synthèse d'hydrolyse calcique par double décomposition à pH constant* (sera publié vraisemblablement dans *Chimia* 22 [1968]).

J. J. DURUZ et R. MONNIER (Université de Genève), *Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application au système cryolithe-oxydes* (voir Kurze Mitteilung, p. 572).

F. HOFER und A. MARXER (Universität Bern und CIBA AG, Basel), *Grignard-Reaktionen am Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin*

The reaction of phthalazine, quinazoline and quinoxaline with 3-(dimethylamino)-propyl-MgCl ($RMgCl$) yields the addition products I, III, V, VII, VIII, X, and XI, which are easily oxidized to the corresponding aromatic compounds II, IV, VI, IX, XII and XIII.

Die Diazanaphthaline Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin reagieren mit dem Grignard-Reagens 3-(Dimethylamino)-propyl-MgCl ($RMgCl$) glatt. Trotz des aromatischen Charakters dieser Heterozyklen entstehen unter teilweiser Aufhebung der Resonanzstabilisierung Additionsprodukte in hoher Ausbeute: beim Phthalazin und Chinazolin Dihydroverbindungen (I, III bzw. V, VII und VIII), beim Chinoxalin vorwiegend das Tetrahydroprodukt XI. Die Additionsverbindungen lassen sich mit $K_3Fe(CN)_6$ als Oxydationsmittel zu den entsprechenden Aromaten dehydrieren.



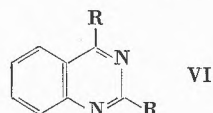
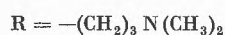
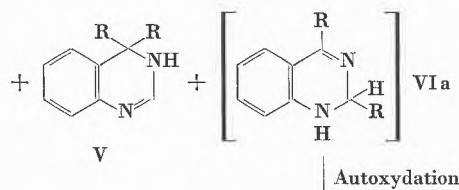
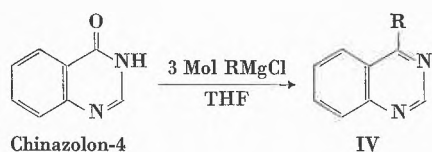
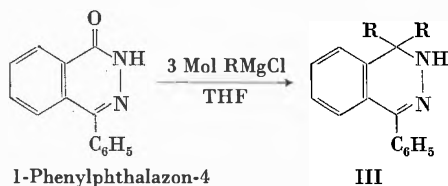
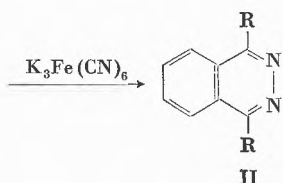
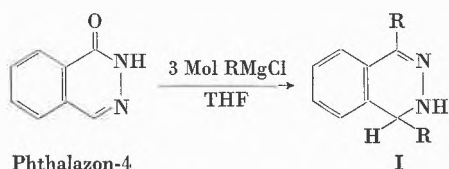
* Eine vollständige Publikation wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Autoreferat

U. SALZMANN und A. MARXER (Universität Bern und CIBA AG, Basel)*, Grignard-Reaktionen mit Phthalazon, Chinazolon und Chinoxalon

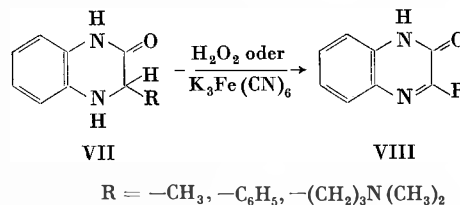
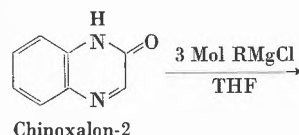
The reactions of phthalazone, quinazoline and quinoxaline with Grignard reagents yield mainly dialkylated phthalazines and dihydrophthalazines, dialkylated quinazolines and dihydroquinazolines, and 3-monosubstituted quinoxalinones. 3-phenylquinoxalinone gives 2-alkylated phenylquinoxaline, whereas the Grignard reaction of 3-methylquinoxalinone is very unusual, yielding diquinoxalinylmethanes.

Die Grignard-Reaktionen mit Phthalazonen und Chinazolonen führen zu zweifach substituierten Phthalazinen (II) und Dihydrophthalazinen (I, III) bzw. Chinazolen (VI) und Dihydrochinazolinen (V, VIa). Beim Chinazolon entsteht zudem in geringer Menge monosubstituiertes Chinazolin (IV).

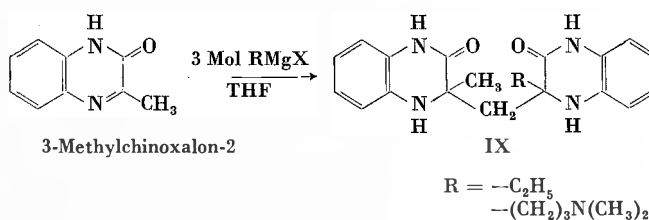


Die Grignardierung von Chinoxalon eignet sich zur Darstellung 3-substituierter Chinoxalone (VIII), da die Carbonylgruppe

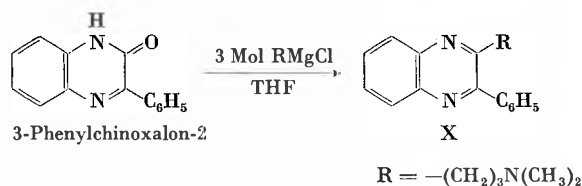
merkwürdigerweise vom Grignard-Reagens in diesem Fall nicht angegriffen wird.



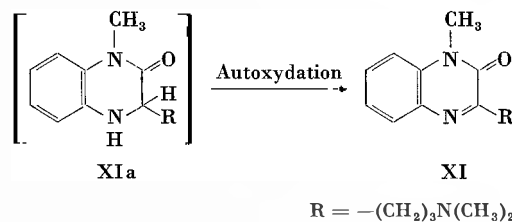
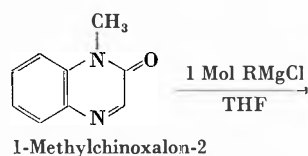
3-Methylchinoxalon-2 reagiert infolge der Reaktivität der Methylprotonen zu einem Dichinoxalinylmethan (IX).



3-Phenylchinoxalon-2 wird als einziges Chinoxalon durch Grignardierung zu einer aromatischen Chinoxalinverbindung (X) umgesetzt.



Bei der Reaktion von N-methyliertem Chinoxalon mit äquimolaren Mengen Grignard-Reagens wird die ebenfalls C=N-Doppelbindung und nicht die Carbonylgruppe angegriffen (XI).



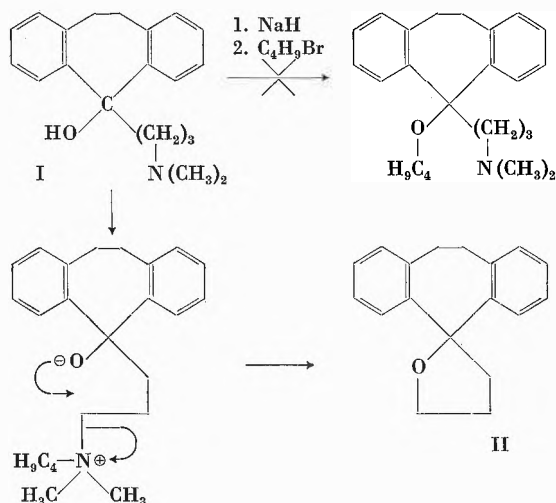
Autoreferat

* Vorläufige Zusammenfassung, eine vollständige Publikation wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

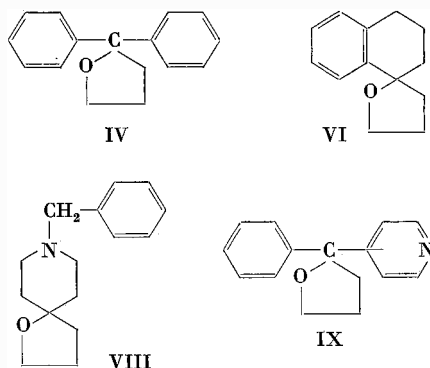
A. MARXER (CIBA AG, Basel), *Über eine neue Ringschlußreaktion mit Grignard-Carbinolen*

A new method for the preparation of spirocyclic oxalanes (cf. II to IX) was found, when basic carbinols were treated with NaH or NaN₃ and an alkylating agent.

Basische Carbinole der Formel I ließen sich mit NaH oder NaN₃ und Alkylhalogeniden nicht in die gewünschten O-Alkyläther überführen, vielmehr entstand eine N-freie Ver-



bindung, die sich als spirozyklisches Oxalan II erwies. Diese neue Ringschlußmethode, die offenbar über eine Quaternisierung und Fragmentierung verläuft, wurde ausgebaut und aus den entsprechenden Carbinolen, analog dem Übergang I → II, neue Oxalane, z.B. der Formeln IV, VI, VIII und IX, gewonnen.



* Vorläufige Zusammenfassung, eine vollständige Publikation wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Autoreferat

F. KAJFEŽ, D. KOLBAH, M. OKLOBĐIJA, T. FAJDICA, M. SLAMNIK und V. ŠUNJIĆ (Pharmaceutical and Chemical Works, Institute for Antibiotics, Pharmacy and Technology, Novo Mesto, Slovenia, Yugoslavia), *N¹-Substitution in 2-Methyl-4-(5)-Nitroimidazole. II**

During the syntheses of some new derivatives of 2-methyl-4-(5)-nitroimidazole with potential antitrichomonal activity, we have noticed that the substitution on N¹ did not always depend on the pH of the medium, as it has been stated by PYMAN¹⁻⁴ and GRIMISON *et al.*⁵⁻⁸ Therefore, we have approached the systemic investigations of the influence of pH on the formation of the 4-nitro and 5-nitroisomers of N¹-substituted 2-methyl-4-

(5)-nitroimidazole. The results obtained indicate that the conclusion of PYMAN¹⁻⁴ is valid only when strongly alkylated agents are applied, e.g. dialkylsulphates and alkyl tosylates,⁹ since, with other alkylated agents this conclusion could be applied only with restrictions. In addition, we have measured pK_a constants for some isomer pairs prepared, in order to apply the statement of GRIMISON *et al.*⁶ that the tautomer ratio, calculated from pK_a values, determines the ratio of the isomers in the product mixture. In spite of the fact that the pK_a measurements were in good accordance with some earlier performed,^{6,10,15} N¹-substitution with a number of alkylating agents indicate that the statement of GRIMISON *et al.*⁵⁻⁸ is of importance only for alkylation with dimethylsulphate under strictly determined conditions.

References

1. F.L. PYMAN, *J. Chem. Soc.* 1922, 2616.
2. F.L. PYMAN, *ibid.* 1923, 361.
3. F.L. PYMAN, *ibid.* 1923, 3359.
4. C.E. HAZELDINE, F.L. PYMAN and I. WINCHESTER, *ibid.* 1924, 1431.
5. A. GRIMISON and B.V. SMITH, *Chem. Ind. (London)* 1956, 983.
6. A. GRIMISON, J.H. RIDD and B.V. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1960, 1352.
7. *ibid.* 1960, 1357.
8. *ibid.* 1960, 1363.
9. C. COSAR, C. CRISAN, R. HORCLOIS, R.M. JACOB, J. ROBERT, S. TCHELITCHEFF and R. VAUPRE, *Arzneimittel-Forsch.* 16 (1966) 23.
10. G. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2840.
11. A.R. KATRITZKY, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, New York/London 1963, p. 97-8.
12. A. ALBERT and E.P. SERIANT, *Ionization Constants of Acids and Bases*, Methuen, London 1962, p. 67-92.
13. H. WALBA and R. ISENSEE, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 702.
14. V.K. BHAGWART and F.L. PYMAN, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 1832.
15. R.M. JACOB, G.L. REGNIER and C. CRISAN, U.S. Pat. 2944061 (1960); *Chem. Abstr.* 55, 1957 h.
16. P.M. KOČERGIN, A.M. CIGANOVA, L.S. BLINOVA and V.S. ŠLIHNOVA, *Khim. Geterots. Soed.* 1965, 857.
17. O. BECK, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 18 (1885) 226.
18. N. HEINTZ, *Ann. Chem.* 144, 91.
19. Firstly described in: May Co. Baker Ltd., Belg. Pat. 639 272 (1964); *Chem. Abstr.* 62, 9144 h.
20. L.F. FIESER and M. FIESER, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1957, p. 277.
21. F. KAJFEŽ, V. ŠUNJIĆ, T. FAJDICA and M. OKLOBĐIJA, Jug. Pat. Rep. Nos. 1277 (1964), 843 (1966), 844 (1966), 845 (1966) and 847 (1966).
22. M. HOFFER, V. TOOME and A. BROSSI, *J. Heterocyclic Chem.* 3 (1966) 454.

* Published in *Journal of Medical Chemistry and Croatica Chemica Acta*.

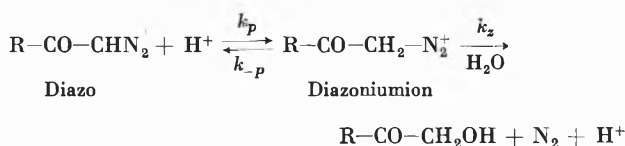
Summarized by the author

W. TREIBS (Universität Heidelberg, Deutschland), *Glycoside aus Penta- und Octaacetylglucosen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 537 veröffentlicht).

R. WINKLER (Sandoz AG, Basel), *Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen* (als Kurze Mitteilung auf S. 575 veröffentlicht).

H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER und J. LENOIR (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen*

Die Hydrolyse von Diazoalkanen R₂CN₂ und von Diazo-carbonylverbindungen R-CO-CR'N₂ verläuft nach dem gleichen allgemeinen Schema (exemplifiziert am einfachen Diazoketon, R' = H):



In den kinetischen Details zeigen sich jedoch charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Substanzklassen: Bei der Diazoalkanhydrolyse ist die Protonierung geschwindigkeitsbestimmend und *irreversibel*; die einfachen Diazocarbonylverbindungen, wie Diazoacetone, Diazoacetophenone und Diazoessigester, werden dagegen *reversibel* protoniert, und das entstandene Diazoniumion zerfällt darauf im geschwindigkeitsbestimmenden Hydrolyseschritt. Der Unterschied beruht u. a. auf einer bei den Diazoketonen erhöhten Deprotonierungsgeschwindigkeit k_{-p} . Experimentell ist die irreversible und geschwindigkeitsbestimmende Protonierung durch allgemeine Säurekatalyse sowie einen kinetischen Isotopeneffekt des Lösungsmittels $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ gekennzeichnet; im Fall der vorgelagerten Gleichgewichtsprotonierung findet man spezifische Lyoniumionenkatalyse und $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} > 1$.

Es zeigte sich, daß eine Trifluormethylgruppe den gleichen Einfluß ausübt wie eine Carbonylgruppe: Trifluor-diazoäthan $\text{CF}_3\text{-CHN}_2$ zeigt $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} = 4,0$ (Dioxan/ H_2O 60/40, $[\text{H}^+] = 0,025$). Es liegt also reversible Protonierung vor, verursacht durch den induktiven Effekt der CF_3 -Gruppe.

Ersetzt man das H-Atom der einfachen Diazocarbonylverbindungen R-CO-CHN_2 oder des Trifluor-diazoäthans durch eine Alkyl- oder Arylgruppe, so wird die Protonierung geschwindigkeitsbestimmend, wie aus den Werten von $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ hervorgeht (s. Tabelle).

	$k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$		
	R = H	R = CH_3	R = Aryl
$\text{CH}_3\text{-CO-CHN}_2\text{-R}$	2,75	0,41	—
$\text{Ph-CO-CHN}_2\text{-R}$	3,1	—	0,39 ¹
			0,55 bis 0,72 ²
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-CHN}_2\text{-R}$	2,3	0,52	—
$\text{CF}_3\text{-CHN}_2\text{-R}$	4,0	0,58	—
2-Diazo-campher	0,52		
2-Diazo-indanon-1	0,55		
2-Diazo-acenaphthenon-1	0,53 ³		

Zyklische Diazoketone zeigen das gleiche Verhalten: $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} < 1$. Es ist auffallend, daß die beiden Klassen von kinetischen Isotopeneffekten so klar ausgeprägt sind und daß, trotz naher Verwandtschaft der Substrate, keine Übergänge zwischen $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} = \text{etwa } 2 \text{ bis } 3$ und $k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}} = \text{etwa } 0,4 \text{ bis } 0,7$ gefunden wurden.

¹ J. B. F. N. ENGBERTS, N. F. BOSCH und B. ZWANENBURG, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 85 (1966) 1068.

² W. JUGELT und L. BERSECK, *Z. Chem.* 6 (1966) 420.

³ W. JUGELT und D. SCHMIDT, *Tetrahedron Letters* 1967, 985.

Autoreferat

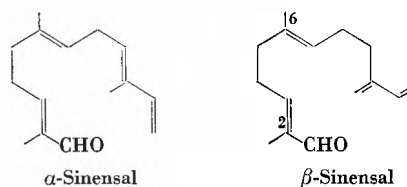
E. BERTELE und P. SHUDEL (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf-Zürich), *Die Synthese von α - und β -Sinensal* *

Die beiden aus Orangen (*Citrus sinensis*) isolierten Sesquiterpenaldehyde α - und β -Sinensal wurden von TERANISHI und Mitarbeitern^{1,2} als Derivate des α - und β -Farnesens erkannt.

* Die ausführliche Arbeit erscheint in den *Helv. Chim. Acta*.

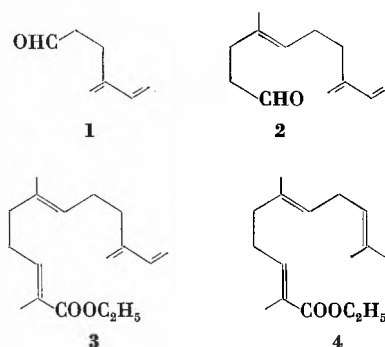
¹ K. L. STEVENS, R. E. LUNDIN und R. TERANISHI, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1690.

² R. A. FLATH, R. E. LUNDIN und R. TERANISHI, *Tetrahedron Letters* 1966, Nr. 3, S. 295.



Erst die Synthese der beiden Sinensale gestattete es hingegen, deren Stereochemie festzulegen.

Ausgehend vom Dien-Aldehyd 1, welcher durch Ozonisierung von Myrcen zugänglich ist, konnten mit Hilfe der Wittig-Reaktion die beiden *cis-trans*-isomeren Trien-Aldehyde 2 aufgebaut werden. Diese wurden einzeln durch Kondensation mit (1-Formyl-äthyliden)-triphenylphosphoran in Δ^2 -*trans*, 6-*cis*- β -Sinensal und *all-trans*- β -Sinensal übergeführt. Letzteres war im IR-, UV- und NMR-Spektrum sowie Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons mit natürlichem β -Sinensal identisch.



Die Behandlung des Esters 3 [der aus dem Trien-Aldehyd 2 durch Kondensation mit (1-Carboäthoxy-äthyliden)-triphenylphosphoran erhalten werden kann] mit katalytischen Mengen RhCl_3 führte zur isomeren Verbindung 4. Das aus dem *all-trans*-Tetraen-Ester 4 erhaltliche *all-trans*- α -Sinensal ist nach IR-, UV- und NMR-Spektrum mit natürlichem α -Sinensal identisch.

Autoreferat

NICOLE LANGLOIS et B. GASTAMBIDE (Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette, France), *Synthese de Diels-Alder en série résinique et études stéréochimiques*

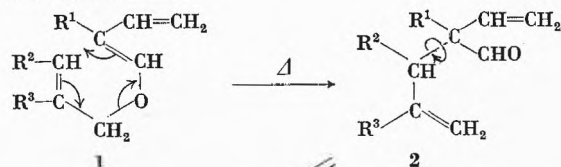
La réaction de DIELS-ALDER résinates de méthyle - anhydride citraconique conduit à deux adducts *endo* et un composé *exo*. L'attaque du diène se produit toujours du côté de la face α de la molécule, ceci d'après le signal RMN du méthyle angulaire des adducts. De même les résinates de méthyle et l'anhydride maléique conduisent (travail en collaboration avec Mme GILLARD) non seulement au composé maléopimarique *endo* classique mais aussi, avec un faible rendement, à un adduct qui semble avoir la structure *exo*. Les réactions inattendues découvertes antérieurement en série maléopimarique sont transposables à la série citraconopimarique: les époxydes engendrés conduisent à des modes d'ouverture *cis* en raison de l'empêchement stérique créé par le méthyle angulaire. Des mécanismes sont proposés pour ces réactions spéciales à la série résinique. Une γ,γ -dilactone est caractérisée par un couplage «en M» et par une interaction électronique due, comme pour certaines dicétones de COOKSON, à la proximité et au parallélisme des deux carbonyles. Le borohydrure de sodium est capable de réduire la fonction anhydride des adducts maléo et citraconopimariques avec formation de lactones puis de diols *cis* non épi-mérisés.

Autoreferat

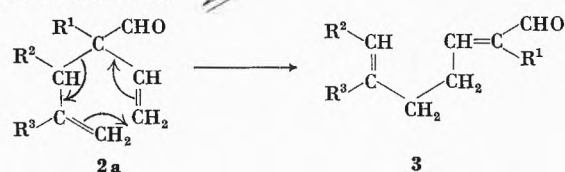
A. F. THOMAS (Firmenich & Cie, Genève), *Eine neuartige Cope-sche Reaktion*

Im Zusammenhang mit unserer vor kurzem beschriebenen Sinensal-Synthese¹ haben wir die Reaktion nach Schema 1 am Beispiel des Geraniols und des Nerols untersucht*. In diesem Fall ist $R' = R^3 = \text{CH}_3$, $R^2 = (\text{CH}_3)$, $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2-$. Unter der Annahme, daß im gebildeten α,β -ungesättigten Aldehyd die konjugierte Doppelbindung immer *trans* substituiert sei, sind nur zwei Produkte zu erwarten, welche sich durch Stereoisomerie an der C-6-Doppelbindung unterscheiden.

Reaktion nach CLAISEN



Reaktion nach COPE



Schema 1

Die vom Neryl- und Geranyl-äther (4 und 5) abgeleiteten Zwischenstufen 5 und 9 (die als *threo*- und *erythro*-Isomere betrachtet werden können) können in je zwei Konformeren vorliegen, die zu *cis*- bzw. *trans*-Endprodukten führen würden (siehe Schema 2). Es scheint, daß diejenigen Konformeren bevorzugt werden, in denen die Formylgruppe eine pseudo-äquatoriale Lage einnimmt (5b, 9a). Nerol liefert nämlich 70% 6 und 30% 7, während aus Geraniol 35% 6 und 65% 7 entsteht.

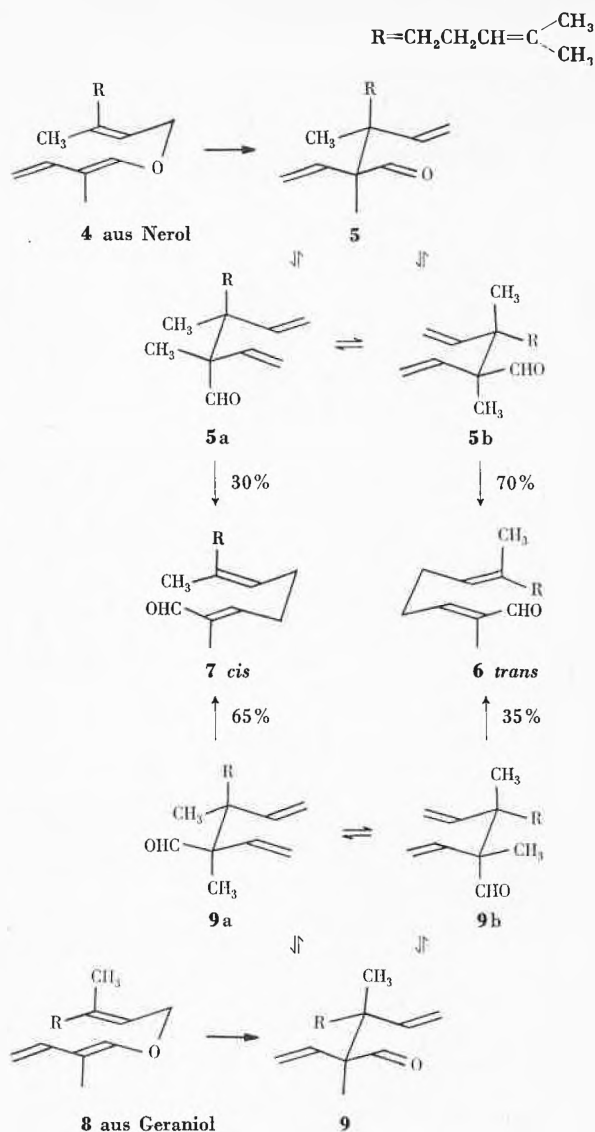
Wenn die Vermutung stimmt, daß die Formylgruppe bevorzugt eine pseudo-äquatoriale Lage einzunehmen sucht, dann sollte die Reaktion noch stereospezifischer sein, wenn der Substituent R^1 (Schema 1) = CH_3 durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Dies ist tatsächlich der Fall: Setzt man z. B. Geraniol mit dem Butadienyläthyläther um, so erhält man, neben 80% des racemischen Aldehyds 11, der durch Wasserstoffumlagerung aus der Zwischenstufe 10 gebildet wird (Schema 3), 20% des gesuchten 7,11-Dimethyldodeca-2,6,10-trienals, das zu fast 90% in der *cis*-Form 13 vorliegt. Ein entsprechender Ansatz mit Nerol liefert das gleiche Racemat 11 (etwa 80%) und 7,11-Dimethyldodeca-2,6,10-trienal (12, 85 bis 90% *trans*).

Die Stereochemie dieser Verbindungen wurde nach der chemischen Verschiebung der C-7-Methylgruppe abgeleitet: Die *cis*-Verbindungen weisen ein Methylsignal bei tieferem Feld auf (δ etwa 1,66 p.p.m.) als die *trans*-Verbindungen (δ etwa 1,59 p.p.m.)² (in CCl_4 bezogen auf TMS).

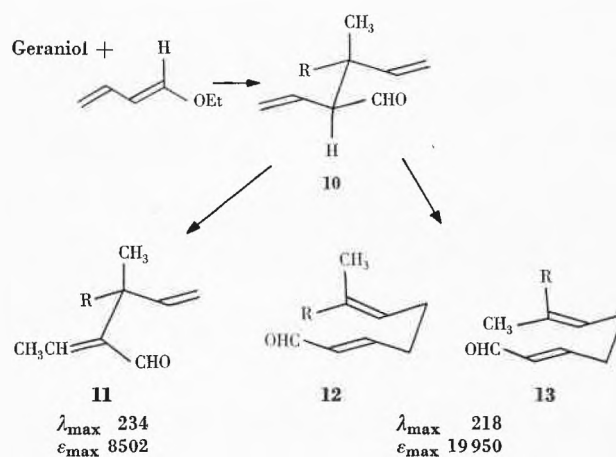
* Das Prinzip einer doppelten Cope-Umlagerung wurde zwar 1962 von S. JULIA, M. JULIA und H. LINARES (Bull. Soc. Chim. 1962, 1960) erkannt, doch gelang es ihnen nicht, die Reaktion an dem von ihnen gewählten Beispiel praktisch durchzuführen.

¹ A. F. THOMAS, Chem. Comm. 1967, 947.

² R. B. BATES et al., J. Org. Chem. 28 (1963) 1086.



Schema 2



Schema 3

Autoreferat

W. EICHENBERGER, D. W. NEWMAN und E. C. GROB (Institut für organische Chemie der Universität Bern und Department of Botany, Miami University, Oxford, Ohio), *Zur Bildung der Steringlycoside in grünen Blättern*

Bei der Inkubation von Gewebestücken oder Partikelfractionen aus Lattichblättern (*Lactuca sativa* L.) mit Uridindiphosphoglucose- C^{14} wurde ein Einbau von Glucose in zwei Lipide beobachtet, welche als Steringlucosid und Acyl-Steringlucosid identifiziert werden konnten und deren chemischer Aufbau bereits bekannt ist. Da dieselbe Reaktion, welche alle Eigenschaften einer Enzymreaktion zeigt, auch an Spinat- und Bohnenblättern beobachtet wurde, stellt sie einen möglichen Bildungsweg der als Bestandteile der Blattlipide weitverbreiteten Steringlycoside dar. Die Übertragung der Glucose unterbleibt, wenn der gefriergetrockneten, aktiven Partikelfraktion die freien Sterine durch Extraktion mit Petroläther entzogen werden, setzt aber wieder ein, wenn dem System Sterine in Form von β -Sitosterin oder des Petrolätherextraktes wieder zugeführt werden. In bezug auf die eingebaute Hexose wurde eine gewisse Spezifität beobachtet, da als UDP-Galaktose angebotene Galaktose nicht direkt, sondern erst nach vorheriger Epimerisierung zu Glucose in die Steringlycoside eingebaut wird. Die Spezifität in bezug auf das Sterin sowie die Verteilung des betreffenden Enzymsystems innerhalb der Zelle zu prüfen, bildet Gegenstand weiterer Versuche.

Die Arbeit wird demnächst in ausführlicher Form in den *Biochem. Biophys. Res. Commun.* erscheinen. *Autoreferat*

V. AGWADA, A. A. GORMAN, M. HESSE und H. SCHMID (Universität Zürich), *Die Konstitution des Callichilin*

Callichiline, $C_{42}H_{48}O_5N_4$, a dimeric indole alkaloid, has been isolated from *Callichilia (Hedranthera) barteri* (HOOK. f.) PICHON along with vobtusine and beninine. Chemical reactions and analyses of the spectra specially mass spectra of callichiline and its derivatives has lead us to the conclusion that the structure of this alkaloid is most likely represented by one of three formulae. 1 is one of the three possibilities.

Callichilin ($C_{42}H_{48}O_5N_4$, Smp. 208 bis 210°, $[\alpha]_D^{25} = -437^\circ$ [Chloroform]) ist ein «dimeres» Indolalkaloid, welches zuerst von GOUTAREL *et al.*¹ aus *Callichilia subsessilis* STAPF und kürzlich von uns zusammen mit dem «dimeren» Indolalkaloid Vobtusin² und Beninin² aus *Callichilia (Hedranthera) barteri* (HOOK. f.) PICHON isoliert wurde.

Der Umstand, daß sich Callichilin chemisch nicht in die beiden das Alkaloid aufbauenden Hälften spalten ließ, erschwerte die Strukturaufklärung erheblich. Es war jedoch durch kombinierten Einsatz chemischer und spektroskopischer Methoden möglich, die Zahl der Strukturen auf drei einzuschränken, wobei wir 1 der Verwandtschaft zum Vobtusin wegen bevorzugen³.

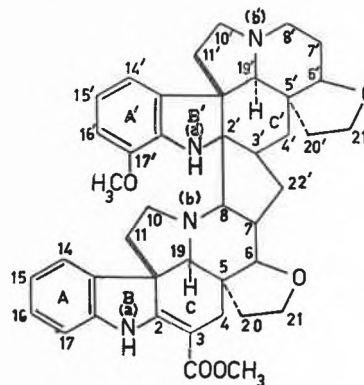
In Callichilin lassen sich zwei voneinander unabhängige Chromophore UV-spektroskopisch nachweisen, nämlich ein β -Anilino-acrylesterchromophor in der unteren und ein Methoxyindolin-Chromophor in der oberen «Hälfte». Die Bestimmung der Haftstelle der Methoxylgruppe an C(17') gelang durch Analyse des Aromatenbereiches im NMR-Spektrum von 15'-Nitro-callichilin. Der Nachweis von zwei N-H-Gruppierungen im Molekül konnte ebenfalls nur spektroskopisch (NMR; Massenspektren von deuterierten Derivaten) erbracht werden.

¹ R. GOUTAREL, A. RASSAT, M. PLAT und J. POISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 893.

² A. A. GORMAN, V. AGWADA, M. HESSE, U. RENNER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2072.

³ V. AGWADA, A. A. GORMAN, M. HESSE und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1939.

Für die Strukturzuweisung von Callichilin als Dimeres des Alkaloids Beninin² mit den angegebenen Verknüpfungsstellen waren im wesentlichen massenspektrometrische Argumente ausschlaggebend. Im Massenspektrum von Callichilin ist m/e 138 Basis-Peak, ebenso wie in den Spektren von Beninin und von Vobtusin; dies setzt in allen drei Alkaloiden strukturell gleiche Teile voraus, aus denen das entsprechende Ion entsteht². – Ähnlich wie bei Alkaloiden vom Vincadifformin-Typ⁴ verliert auch Callichilin das Neutralfragment $C_{13}H_{12}O_2N_2$ aus dem Molekular-Ion. Die Verknüpfung der Fragmente m/e 138 und $C_{13}H_{12}O_2N_2$ würde ein vollständiges, jedoch monomeres *Aspidosperma*-Alkaloid ergeben, was jedoch nicht vorliegt. Daraus folgen als Verknüpfungsstellen für die obere Hälfte der



1: Callichilin

Methoxyindolin-Chromophor und für die untere Hälfte der entsprechende aliphatische Teil. – Die Analyse der anderen intensiven Peaks im Massenspektrum von Callichilin gelang durch Vergleiche mit den Spektren seiner Derivate (inklusive deuterierter Verbindungen), Bestimmungen der genauen Fragmentenmassen und der Zuordnung metastabiler Peaks.

Kürzlich haben auch PLAT *et al.* für Callichilin einen Strukturvorschlag gemacht⁵.

⁴ M. HESSE, *Indolalkaloide in Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964; Ergänzungsband im Druck.

⁵ M. PLAT, N. KUNESCH, J. POISSON, C. DJERASSI und H. BUDZIKIEWICZ, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 2669.

Autoreferat

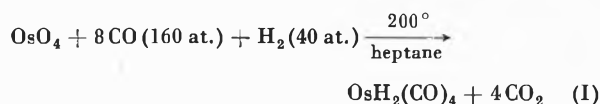
S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVIII: Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt (II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff* (als Kurze Mitteilung auf Seite 538 veröffentlicht).

G. ANDEREGG und S. MALIK (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons* (als Kurze Mitteilung auf Seite 541 veröffentlicht).

F. L'EPLATTENIER (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève), *Préparation et étude spectroscopique de dérivés carbonylés d'osmium*

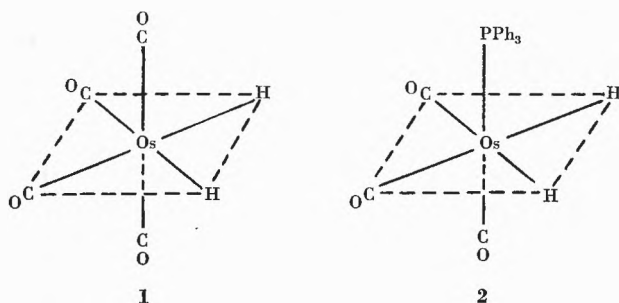
Un dihydrure tétracarbonylé d'osmium, $OsH_2(CO)_4$, a été obtenu¹ avec un rendement pratiquement quantitatif en carbonylant le tétraoxyde d'osmium à hautes températures en présence d'hydrogène (I)

¹ F. L'EPLATTENIER et F. CALDERAZZO, *Inorg. Chem.*, sous presse.



Chose étonnante, cet hydrure qui est un liquide incolore à température ambiante, est très stable thermiquement et ne se décompose ni en présence d'humidité, d'oxygène ou de lumière contrairement à tous ses congénères.

Le spectre infrarouge de $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ indique que cette substance possède en solution dans l'heptane quatre bandes fondamentales d'extension C—O: 2141 cm^{-1} (faible), 2067 cm^{-1} (moyenne), 2055 cm^{-1} (forte) et 2048 cm^{-1} (très forte) et une bande d'extension M—H à 1942 cm^{-1} (faible). Ceci est en accord avec une symétrie moléculaire C_{2v} , donc une position *cis* pour les deux hydrogènes comme l'indique la structure 1. Le fait de ne trouver qu'une bande d'extension M—H au lieu de deux comme prévu théoriquement, peut s'expliquer par la lar-



geur de la bande observée; la vibration la plus faible étant dissimulée par la plus intense. Un spectre RMN du même composé montre un seul pic à 18.73 τ , observation qui confirme la présence d'hydrogènes équivalents liés au métal de transition. En chauffant une solution de $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ dans l'heptane avec un équivalent de triphenylphosphine (PPh_3) on obtient le dérivé phosphiné $\text{OsH}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3$. Le spectre infrarouge de ce composé, en solution dans l'heptane, se présente sous la forme de trois bandes d'extension C—O: 2079 cm^{-1} (très forte), 2027 (forte) et 2018 (très forte) et de deux bandes d'extension M—H: 1959 cm^{-1} (faible) et 1922 cm^{-1} (faible). Le spectre RMN avec un doublet à 18.00 τ et une constante de couplage de 24 c/s, suggère la présence de deux hydrogènes équivalents splittés par le phosphore. La constante de couplage correspond à ce que l'on attend d'un couplage phosphore hydrogène lorsque les deux coordinats sont en position *cis*. Ces différentes observations sont en accord avec la structure 2 pour le dérivé phosphiné et confirment la position *cis* des hydrogènes dans le dihydrure tétracarbonylé d'osmium.

Autoréférent

R. FREY (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Das Matrixspektrum des Eisen(III)-Chlorids im fernen Infrarot*

Die Kristallstruktur des FeCl_3 wurde von N. WOOSTER mittels Röntgenanalyse untersucht und als Schichtgitter vom BiI_3 -Typ befunden. Die Raumgruppe ist C_{2h}^2 oder C_{2h}^3 , wahrscheinlich die letztere; die hexagonale Einheitszelle enthält sechs Moleküle bei oktaedrischer Koordination der Eisenatome. Der tiefe Sublimationspunkt (317°) deutet auf ein Molekül-gitter, während die Übereinstimmung der gemessenen interatomaren Abstände mit den Ionenradien nach GOLDSCHMIDT auf die Existenz eines Ionengitters hinweist. Es wurde weiterhin beobachtet, daß die Gasphase in der Nähe des Sublimationspunktes aus dimeren Molekülen Fe_2Cl_6 besteht, deren Struktur von ZASORIN und RAMBIDI durch Elektronenbeugung bestimmt

wurde. Das dimere Molekül gehört zur Punktgruppe D_{2h} (mmm) und besitzt 18 nichtentartete Normalschwingungen, wovon 8 infrarot aktiv sind.

Das Infrarot-Gasspektrum des Fe_2Cl_6 wurde bereits von WILMSHURST bei Temperaturen um 500°K bis 200 cm^{-1} gemessen. Das Spektrum weist vier starke Absorptionen bei 504, 468, 397 und 268 cm^{-1} auf, ihre Zuordnung wurde auf Grund der Bandenstrukturen, die allerdings recht kompliziert waren und keine typischen Merkmale zeigten, getroffen.

Um genauere Informationen über das Schwingungsspektrum des Fe_2Cl_6 zu erhalten, wurde die Matrix-Isolationstechnik angewendet, um das Spektrum der freien Molekel zu erhalten. Als Matrixgase dienten Cyclohexan bei einer Arbeitstemperatur von 77°K, während bei Argon und Stickstoff mit flüssigem Helium (4,2°K) gekühlt wurde. Als Fenstermaterial diente CsJ von 700 bis 110 cm^{-1} und von 60 bis 20 cm^{-1} , von 450 bis 20 cm^{-1} wurde durchgehend Kristallquarz verwendet. Neben mehreren schwachen Absorptionen weist das Spektrum vier starke Banden bei 468, 405, 330 und 280 cm^{-1} auf, welche offensichtlich den von WILMSHURST gefundenen Banden entsprechen. Die Frequenz-Shifts zwischen Gasphase und Matrix sind beträchtlich, wogegen die Frequenzen keine meßbare Abhängigkeit vom verwendeten Matrixgas aufweisen. Bei den Banden um 468 und 290 cm^{-1} konnten Aufspaltungen von 1,5 bzw. 1 cm^{-1} gemessen werden, welche wahrscheinlich durch die große Anzahl möglicher Isotope verursacht werden, dies wurde rechnerisch durch Normalkoordinatenanalyse der elf häufigsten Isotopen bestätigt. Als weitere Banden werden Absorptionen bei 315, 100 und 68 cm^{-1} der dimeren Molekel zugeschrieben, während die letzte fehlende infrarot aktive Bande bisher noch nicht zuverlässig identifiziert werden konnte.

Experimentell zeigt sich, daß bei einem Mischverhältnis von Matrixgas: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \sim 200$ eine vollkommene Isolation der dimeren Spezies erreicht wird. Bei einem Verhältnis von 50 und weniger geht das Spektrum allmählich in dasjenige des reinen Kondensats von Fe_2Cl_6 über. Dieses Spektrum ist seinerseits wesentlich vom Spektrum des Einkristalls verschieden. Durch Tempern des Kondensats während längerer Zeit bei Zimmertemperatur nimmt das Spektrum die Charakteristik des Einkristallspektrums an, ohne aber die typischen Merkmale des ursprünglichen Spektrums völlig zu verlieren. Das Kondensat scheint also aus einem Agglomerat von dimeren Molekülen zu bestehen, das sich bei Zimmertemperatur nur sehr langsam zu einem Kristall organisiert.

Um das Eisenchlorid als monomere Molekel zu erhalten, ist es nötig, den dimeren Dampf auf höhere Temperaturen zu bringen, dabei zerfällt Fe_2Cl_6 in FeCl_3 und FeCl_2 , der Molenbruch beträgt bei 900°K für FeCl_3 etwa 0,9. Um dies zu erreichen, wurde eine zweistufige Knudsen-Zelle verwendet. In deren ersten Stufe wurde durch Erhitzen von festem Eisenchlorid auf etwa 500°K dimerer Dampf erzeugt, in einer zweiten heizbaren Stufe wurde durch geeignete Wahl der Temperatur das gewünschte Verhältnis zwischen Monomer und Dimer erreicht. Das Gasmischungsverhältnis wurde in der üblichen Weise mit dem Matrixgas vergemengt und auf einem kalten Fenster kondensiert. Die Spektren wiesen im Streckgebiet zwei Banden bei 455 bzw. 415 cm^{-1} auf. Im Bereich unterhalb 200 cm^{-1} konnten bisher noch keine Banden eindeutig identifiziert werden. Immerhin deutet die Existenz zweier aktiver Streckschwingungen auf eine nichtplanare Struktur der monomeren Molekel hin.

Autoreferat

H. J. STOLLER und G. RIST (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *ESR-Spektrum von Mn(II)-picolinat in Zn(II)-picolinat-Einkristall*

Mn^{+2} bildet mit Picolinsäure (picH) einen oktaedrischen Komplex $\text{Mn}(\text{pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dieser läßt sich geordnet einbauen in den entsprechenden Zinkkomplex $\text{Zn}(\text{pic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aus Win-

kelmessungen am Goniometer und aus der Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums ergibt sich als Raumgruppe für das Matrixgitter:

$$C_{2h}^j \quad j = 2, \dots, 6$$

Die Elementarzelle enthält zwei magnetisch nicht äquivalente Lagen.

Die Symmetrie des Mangankomplexes ist in erster Näherung orthorhombisch. Die «site»-Symmetrie des Mangan-Ions im monoklinen Matrixgitter ist C_i . Durch eine spezielle Wahl des Elektronenspin-Koordinatensystems können monokline Komponenten der Feinstruktur zum Verschwinden gebracht werden. Da es sich gezeigt hat, daß der g -Tensor und der Hyperfeintensor des Metallions nahezu isotrop sind, scheint es erlaubt, den Metallkomplex mit Hilfe eines orthorhombischen Energieoperators zu beschreiben. Der phänomenologische Spin-Hamilton-Operator für den $(3d)^5 \rightarrow {}^6S$ -Grundzustand lautet:

$$H = \beta \tilde{S} g H + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2) \\ + a/120 \left\{ 35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^2 + 25 S_x^2 - 6 S(S+1) \right. \\ \left. + 3 S_y^2(S+1)^2 \right\} + a/48 (S_x^4 + S_y^4) + \tilde{S} A I$$

Die Konstanten dieses Operators wurden mit Hilfe eines K-Band-Spektrometers bestimmt.

$$\begin{aligned} g_y &= 1,9976 \pm 0,0001 \\ g_z &= 2,0031 \pm 0,0001 \\ D &= + 685,81 \pm 0,03 \\ E &= + 179,11 \pm 0,03 \\ a &= + 14,86 \pm 0,03 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} g_y \\ g_z \\ D \\ E \\ a \end{aligned}} \right\} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} A_y &= - 80,31 \pm 0,01 \\ A_z &= - 81,36 \pm 0,01 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} A_y \\ A_z \end{aligned}} \right\} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Das ESR-Spektrum zeigt eine starke Winkelabhängigkeit. In Richtung der x -Achse des Feinstrukturtenors ist die Aufspaltung zu klein, um die Konstanten zu bestimmen.

Eine Aufspaltung der Hyperfeinlinien durch die beiden Stickstoffkerne wurde bis jetzt noch nicht festgestellt. Entweder ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall-Ion und den Stickstoffkernen zu klein (hauptsächlich ionische Bindung), oder das Matrixgitter verhindert die Auflösung der Ligandhyperfeinstruktur (Spin-Gitter-Relaxationszeit ungünstig).

Die starke Verzerrung des kugelsymmetrischen Mangan-Ions durch das Ligandfeld bewirkt, daß neben den Übergängen $\Delta S_z = \pm 1$, $\Delta I_z = 0$ weitere Linien beobachtet werden. Sie können näherungsweise durch folgende Auswahlregeln charakterisiert werden:

$$\begin{array}{lll} \Delta S_z = \pm 1 & \Delta I_z = \pm 1 & \Delta S_z = \pm 2 \\ & \Delta I_z = \pm 2 & \Delta S_z = \pm 3 \end{array}$$

Die Intensität dieser Übergänge ist stark winkelabhängig. Sie beträgt null in Richtung der magnetischen Hauptachsen und kann neben diesen gleich groß werden wie für die $\Delta S_z = \pm 1$, $\Delta I_z = 0$ Resonanzen. Zur Berechnung der Lage und Intensität dieser sogenannten verbotenen Übergänge genügt eine Störungsrechnung nicht mehr. Die Energiematrix muß direkt diagonalisiert werden.

Autoreferat

R. DANIEL, W. HÆRDI et D. MONNIER (Université de Genève),
Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides (voir Kurze Mitteilung, p. 544).

H. BRANDENBERGER und H. BADER (Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich), *Über flammenlose atomare Absorptionsanalyse*

In der atomaren Absorptionsanalyse wird das zu bestimmende Metall oder Halbmetall in einen atomaren Dampf übergeführt und anhand der durch diesen Dampf erfolgenden Schwächung einer eingestrahnten Resonanzlinie erfaßt und quantitativ bestimmt. Die Überführung in die Dampfform erfolgt fast ausschließlich durch Einspritzen der die zu bestimmenden Elemente enthaltenden Lösung in eine Flamme. Diese Atomisierungsmöglichkeit war von der Flammenemissionsanalyse her wohl bekannt und konnte bei der Einführung der atomaren Absorptionsanalyse einfach übernommen werden; einzig die Flammgeometrie mußte den neuen Erfordernissen angepaßt werden. Schon WALSH, der Begründer der atomaren Absorptionsanalyse¹, hatte allerdings darauf hingewiesen, daß Flammen keine idealen Behälter für atomare Dämpfe sind. Die von ihm² und von anderen Autoren³ beschriebenen flammenlosen Atomisierungsprinzipien vermochten sich in der Praxis jedoch nicht durchzusetzen. Die Flamme wird sich nur verdrängen lassen durch eine Atomisierungsmöglichkeit, die keine hohen experimentellen Anforderungen stellt und zugleich quantitativer und somit empfindlicher arbeiten kann.

Vor kurzem haben wir für die Erfassung von geringen Hg-Mengen in Lösung ein solches Verfahren entwickelt⁴. Anorganisch vorliegendes Hg wird an einer Kupferspirale amalgamiert und anschließend durch Ohmsche Erhitzung dieses Drahtes in einem Rohr, welches sich im Strahlengang eines Spektrophotometers befindet, als atomarer Dampf freigesetzt. Ein konstanter Gasstrom zieht die freiwerdende Dampfwolke durch das Quarzabsorptionsrohr. Dabei wird die Schwächung der eingestrahnten Quecksilberlinie bei 253,7 nm in Funktion der Zeit graphisch registriert. Da dieses dynamische Verfahren nur mit Registriermöglichkeit ausgewertet werden kann, haben wir es nun durch ein statisches Verfahren ergänzt. In diesem wird der atomare Dampf in gleicher Weise erzeugt wie bei der dynamischen Methode, aber im Rohr festgehalten, bis seine Konzentration ermittelt worden ist, sei es durch Ablesen der Galvanometer-Ausschläge, durch Einsatz eines Digitalanzeigergerätes oder mittels Registrierung. Dynamische und statische Methoden ergeben Ausschläge von der gleichen Größenordnung und besitzen ähnliche Erfassungsgrenzen: 2 ng Hg ohne Ordinatenendehnung oder, mit 10facher Dehnung der Extinktionskala, 0,2 ng Hg. Der Linearitätsbereich beträgt drei Zehnerpotenzen. Die Empfindlichkeit ist 10000 mal besser als mit «konventioneller» Flammenabsorptionsanalyse.

Wir haben unser flammenloses atomares Verfahren bereits mit Erfolg für die Bestimmung von Hg im Urin herangezogen. Die hohe Empfindlichkeit eröffnet hier neue Möglichkeiten der medizinisch-chemischen Diagnostik. Die Amalgamierung kann direkt aus dem Urin erfolgen, so daß der zeitraubende Aufschluß des biologischen Materials umgangen wird. Damit reduziert man die Gefahr einer Kontamination und verhindert Hg-Verluste beim Aufschluß.

Die bisherigen Versuche zur Verallgemeinerung des Verfahrens haben folgende Resultate ergeben:

1. Ag, Cu, Pb und Zn, alles Elemente, die mono-atomare Dämpfe liefern, lassen sich auf ähnliche Art bestimmen wie Hg. Die Abscheidung der Ionen aus der Lösung erfolgt in diesen Fällen elektrolytisch auf einem Wolframdraht, die Freisetzung als Dampf in einem vorevakuieren Quarzrohr.

¹ A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108.

² B. J. RUSSEL und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 10 (1959) 883; B. M. GATEHOUSE und A. WALSH, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 602.

³ B. V. L'VOV, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761; J. W. ROBINSON, *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 465.

⁴ H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1409.

Wenige ng (für Zn sogar unter 1 ng) lassen sich auf diese Art nachweisen, mit Erfassungsgrenzen, die 10- bis 20mal günstiger liegen als in der Flammenabsorptionsanalyse (für Zn sogar 100mal günstiger). Es ist vorauszu sehen, daß die vorliegenden Resultate durch äußere Erhitzung des Absorptionsrohres noch verbessert werden können und daß sich noch eine beträchtliche Anzahl weiterer Elemente unserem Prinzip der flammenlosen atomaren Absorptionsanalyse zugänglich erweisen wird.

- Die Elemente As und Sb lassen sich spontan oder elektrolitisch auf Kupfer abscheiden. Beim Erhitzen der beladenen Kupferspiralen werden ebenfalls Dampf wolken frei, welche die eingestrahnten Linien von Arsen- bzw. Antimon-Hohlkathodenlampen schwächen. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Lichtschwächung völlig unspezifisch ist. Sie wird verursacht durch Absorption eines breiten Spektralbereiches und/oder ein Lichtbrechungsphänomen. Die freigesetzten As- bzw. Sb-Dampf wolken sind nämlich nicht monoatomar. Sie bestehen vorwiegend aus vieratomigen Molekeln, die zu einer Staubwolke kondensieren. Dadurch werden zwar die eingestrahnten Resonanzlinien der verdampften Elemente geschwächt, aber auch die UV-Resonanzlinien aller andern Elemente. Es wird gezeigt, wie man durch Wahl der Amalgamierungsbedingungen die Hg-Bestimmung so gestalten kann, daß sie durch gleichzeitig anwesendes As oder Sb nicht gestört wird.

Autoreferat

H. BRANDENBERGER, M. SHIMIZU und H. WINKLER-KELLER (Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich), *Spektrofluorimetrische Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von Salicylsäure-Derivaten*

Ausgehend von einem UV-spektrophotometrischen Verfahren zur Bestimmung der Phosphomonoesterasen¹ wurde ein bedeutend empfindlicherer fluorimetrischer Phosphatase test entwickelt. Er beruht darauf, daß der Phosphorsäureester der Salicylsäure, das *o*-Carboxyphenyl-phosphat, nicht fluoresziert, sein Hydrolysenprodukt Salicylsäure hingegen bei Bestrahlung mit Licht vom Bereiche 300 nm eine intensive Fluoreszenzbande mit Maximum bei 410 nm aufweist. Die enzymatische Spaltung von *o*-Carboxyphenyl-phosphat kann daher anhand der Fluoreszenzzunahme kontinuierlich verfolgt und auch graphisch registriert werden, nachdem Enzym, Puffer und Substrat in einer Küvette des Fluorimeters zusammen gegeben worden sind. Der Fluoreszenzanstieg pro Zeiteinheit ist ein direktes Maß der Enzymaktivität, das direkt in internationale Einheiten umgerechnet werden kann. – Als Vorteile des Verfahrens werden folgende Punkte diskutiert:

- Die enzymatische Spaltungsgeschwindigkeit von *o*-Carboxyphenyl-phosphat ist dank dessen saurem Charakter gut², besser als für andere gebräuchliche Phosphatasesubstrate³.
- Verglichen mit anderen Phenolen, deren Phosphatester als Phosphatasesubstrate verwendet werden, ist die Fluoreszenz der Salicylsäure sehr intensiv. Sie ist auch über den für Phosphatasen wichtigen pH-Bereich von 4 bis 9,5 nahezu konstant. Es sind keinerlei fluoreszenzentwickelnde oder fluoreszenzstabilisierende pH-Änderungen vor dem Ablesen erforderlich, so daß sowohl saure wie auch alkalische Phosphatasen schon anhand eines einzelnen Ansatzes kontinuierlich getestet werden können.
- Die Verfolgung des Fluoreszenzanstieges benötigt nicht unbedingt ein Fluoreszenz-Spektrophotometer, sie ist auch mit

einem einfachen Filterfluorimeter möglich, was die Methode für klinische Laboratorien interessant macht.

- Der Enzymtest benötigt nur wenige Minuten. Sein Reaktionsverlauf kann deshalb leicht linear gehalten werden.
- Dank der großen Empfindlichkeit der fluorimetrischen Meßmethode kann die Enzymreaktion schon mit geringstem Einsatz von Substrat und Ferment verfolgt werden. Das ermöglicht einerseits die Verwendung unreiner Enzymquellen, wie Körperflüssigkeiten, andererseits die analytische Erfassung kleinster Hemmstoffmengen. Ein fluorimetrischer Phosphatase test auf Basis Salicylsäure benötigt lediglich 10 nMol Substrat (gegenüber 1 μ Mol im UV-spektrophotometrischen Test und um 100 μ Mol bei kolorimetrischen Bestimmungen). Er läßt sich z.B. schon mit 20 μ l Urin durchführen. Durch Hemmung der sauren Phosphatasen lassen sich noch 100 ng Fluorid, 3 ng Quecksilber oder 0,1 ng Molybdat erfassen.

Auch andere Hydrolasen lassen sich mit der gleichen fluorimetrischen Methodik bestimmen, sofern man als Substrate entsprechende Salicylsäure-Derivate einsetzt: *o*-Carboxyphenylsulfat für Sulfatasen, *o*-Carboxyphenyl-acetat (Aspirin) für Acetyltrasen, *o*-Carboxyphenyl-butyrate (oder Salicylsäureester anderer Fettsäuren) für Lipasen, Salicylsäure-glucuronid für Glucuronidasen, Salicylsäure-glucosid für Glucosidasen, und Salicylsäure-galactosid für Galactosidasen.

Autoreferat

J. BUFFLE, D. MONNIER et W. HÆRDI (Université de Genève), *Etude analytique du dosage du submicrogrammes de fer par polarographie inverse* (voir Kurze Mitteilung, p. 578).

Chemische Gesellschaft Freiburg

Sitzung vom 24. Oktober 1967

Prof. Dr. H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Physikalische Chemie und das Problem der chemischen Reaktivität*

Es wurde versucht, einen Überblick über die verschiedenen Arten der Behandlung dieses Problems zu gewinnen. Zunächst wurde auf die beachtlichen Fortschritte in der experimentellen Methodik zum Studium von Reaktionen, besonders auf die Molekülstrahlreaktionen von HERSCHBACH *et al.*¹, hingewiesen. Unter dem Begriff «Empirie» wurden sodann vorerst alle jene Bemühungen eingereiht, durch parametrische Darstellung (Hammett- ρ -Beziehung, Arrhenius-Gleichung) das reaktive Verhalten durch eine mathematisch einfache Formel zu erfassen. Aber auch jene Methoden müssen als empirisch bezeichnet werden, bei denen die Reaktivität aufgrund einer Korrelation zwischen einer Zahl von Beobachtungsdaten und gewissen Erwartungswerten (Ladungsdichte, Lokalisierungsenergie, Freie Valenz) quantenmechanischer Modellrechnungen extrapoliert wird². Insbesondere wurde darauf hingewiesen, daß in der «Transition State Theory» der Übergangszustand nur mit erheblicher Unschärfe meßbar sein kann. Zudem ist wegen seiner sehr kurzen Lebensdauer, mit welcher er zum Teil in die Produkte zerfällt, die Berechnung seiner Konzentration als Gleichgewichtskonzentration mit den Edukten höchstens angenähert richtig. Aus diesen Gründen wird auch dieser Ansatz unter Empirie eingereiht. Entsprechend muß die Bedeutung, welche er den Parametern der Arrhenius-Gleichung verleiht, sorgfältig abgewogen werden.

Als Theorie wird ein Verfahren angesprochen, durch welches es möglich ist, das reaktive Verhalten exakt oder in abschätz-

¹ H. BRANDENBERGER und R. HANSON, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 900.

² J. KING, *Practical Chemical Enzymology*, Van Nostrand, London 1965, S. 191.

³ H. BRANDENBERGER und W. H. WEIHE, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1347.

¹ z. B. D. R. HERSCHBACH, *Advances Chem. Physics* X (1966) 319.

² A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, New York 1961.

barer Näherung auf physikalische Grundgesetze zurückzuführen. Eine erste Möglichkeit besteht in der klassisch-mechanischen Analyse der Bewegung der Kernkonformation in einer durch die elektronischen Bindungskräfte erzeugten Potentialhyperfläche. In der Berechnung von Potentialhyperflächen wurden in der letzten Zeit gute Fortschritte erzielt, und ihre Anwendung zur Ermittlung der Reaktivität wurde besonders durch die Möglichkeit der «Monte-Carlo-Rechnungen» auf großen Rechenautomaten stark gefördert³. Eine andere theoretische Richtung besteht in der Anwendung der Diracschen zeitabhängigen Störungstheorie zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit von den Edukten zu den Produkten⁴.

³ z. B. D. L. BUNKER, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 1946.

⁴ C. A. COULSON und R. D. LEVINE, *J. Chem. Physics* 47 (1967) 1235, S. GOLDEN, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 620, sowie weitere dort zitierte, ältere Arbeiten.

Dabei ergibt sich ein Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante, dessen Temperaturabhängigkeit im allgemeinen von der durch die Arrhenius-Gleichung gegebenen abweicht. In einer eigenen Studie⁵ wurde untersucht, unter welcher Bedingung dieser Ausdruck in die exakte Arrhenius-Form übergeht, und gezeigt, daß selbst bei groben Abweichungen von dieser Bedingung innerhalb der üblichen Meßfehler in den relativ kleinen, der Messung zugänglichen Intervallen der Werte der Geschwindigkeitskonstanten oder Temperatur die wahren Temperaturabhängigkeiten recht gut durch die Arrhenius-Beziehung angenähert werden können. Die daraus ermittelte «Aktivierungsenergie» hat jedoch, besonders bei mit kT vergleichbaren Werten, nicht mehr die Bedeutung einer Schwellenenergie.

⁵ H. LABHART, *Chem. Phys. Letters* 1 (1967) 263.

Autoreferat

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1967, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1967	Total Jan.-Sept. 1967	September 1966	Total Jan.-Sept. 1966	September 1967	Total Jan.-Sept. 1967	September 1966	Total Jan.-Sept. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3329	35248	4124	33667	15033	138662	13258	131453
Organische chemische Erzeugnisse	29	83395	766199	72065	645013	52258	478627	45072	403242
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	49372	487739	55649	468063	8126	89804	8394	78700
Düngemittel	31a	308	2076	567	3414	2827	37547	3210	35950
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	51792	488326	54524	512349	13275	107427	13913	97703
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	11244	108728	9210	88446	5066	56672	5841	51655
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5898	49632	5881	51045	4563	38457	4212	34300
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	669	5959	795	5560	1832	14212	1591	14652
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	699	3654	299	2226	482	4117	349	3147
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	38	396	37	312	562	5264	653	5135
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	13559	168395	19443	160429	9826	81588	9832	86328
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	14362	133902	13808	116959	28370	260896	27459	233181
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.e	4445	35873	3644	32243	19307	155152	16615	141274
Total		239110	2286127	240046	2119726	161527	1468426	150399	1316720

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

– 0,4 % + 7,8 %

+ 7,4 % + 11,5 %

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 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – 19 1901, 1902. – 21 2107.10. – 22 2208.20. – 23 2305.01. – 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. – 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – 40 4006.10/20/30. – 48 4812.01. – 59 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1967, kumulativ für Januar–September 1967,
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1967	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1967	Sept. 1966	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1966
Maschinen und Apparate	290 519	22,3	2 402 830	265 133	21,3	2 277 527
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	67 715	5,2	632 631	67 098	5,4	586 642
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	57 728	4,4	461 546	48 260	3,9	431 952
Diverse Fahrzeuge	7 598	0,6	67 755	9 610	0,8	70 186
Diverse Metalle	77 408	5,9	646 469	76 728	6,1	659 934
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	44 823	3,4	379 914	47 444	3,8	367 012
Uhren	214 051	16,4	1 515 550	189 570	15,2	1 398 040
Chemische Erzeugnisse	239 110	18,3	2 286 127	240 046	19,2	2 119 726
Textilien*	121 392	9,3	1 007 794	127 709	10,2	1 013 984
Erzeugnisse übriger Industrien	185 227	14,2	1 438 212	175 500	14,1	1 313 994
Total	1 305 571	100,0	10 838 828	1 247 098	100,0	10 238 997

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
• Ohne Position 5910.01

+ 4,7 %

+ 5,8 %

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1967	Sept. 1966	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1966
Maschinen und Apparate	147 405	9,9	1 341 116	138 974	9,4	1 334 771
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	88 777	6,0	635 934	73 549	5,0	586 809
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	29 899	2,0	282 653	27 306	1,9	299 831
Diverse Fahrzeuge	101 311	6,8	1 116 841	118 734	8,0	1 135 950
Diverse Metalle	157 105	10,5	1 431 565	177 908	12,1	1 458 444
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	50 287	3,4	493 441	68 518	4,7	451 745
Uhren	8 978	0,6	74 143	7 738	0,5	62 288
Chemische Erzeugnisse	161 527	10,8	1 468 426	150 399	10,2	1 316 720
Textilien*	146 416	9,8	1 292 441	138 031	9,4	1 136 003
Erzeugnisse übriger Industrien	600 351	40,2	5 084 880	571 297	38,8	4 759 149
Total	1 492 056	100,0	13 221 440	1 472 454	100,0	12 541 710

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:
• Ohne Position 5910.01

+ 1,3 %

+ 5,4 %

Argentinien

Wie ein Vertreter der argentinischen Zollbehörde Ende September erklärte, soll die Verwaltung einen neuen Zollkodex (Codigo Aduanero) sowie eine Zusammenfassung aller bisherigen Zollbestimmungen veröffentlichen. Damit soll den Zollagenten, Importeuren und Exporteuren wie auch den Zollbehörden die Arbeit erleichtert werden.

Venezuela

Die venezolanische Regierung hat mit Dekret Nr. 903 vom 29. August 1967 die nationale Liste der Zollkonzessionen für Einfuhren aus Chile, Kolumbien, Mexiko, Peru, Paraguay und Uruguay veröffentlicht.

El Salvador

Gemäß Zirkular vom 25. September 1967 hat der Banco Central für die Bezahlung von Einfuhren u. a. folgende maximale Zahlungsziele festgesetzt: für Düngemittel und Insektizide 360 Tage, für medizinische und chirurgische Geräte 180 Tage und für alle übrigen Einfuhren 60 Tage.

Chile

Gemäß Zirkular Nr. 903 hat der Banco Central verfügt, daß bei der Einfuhr von Chemikalien für die Industrie, Drogen, Pharmazeutika, Farbstoffen und anderen chemischen Erzeugnissen, deren Bezeichnungen keine Rückschlüsse auf das Produkt zulassen, die chemische Zusammensetzung auf der Einfuhrregistrierung vermerkt werden muß.

Sierra Leone

Nachdem am 15. Mai 1967 das neue Zolltarifgesetz (Customs Tariff Decree 1967) veröffentlicht wurde, ist am 1. Juni 1967 der neue, auf das Brüsseler Zolltarifschema umgestellte Einfuhrzolltarif in Kraft getreten. Das neue Zolltarifgesetz tritt anstelle des Customs Tariff Act vom 30. April 1932.

Brasilien

Auf Wunsch der einheimischen Farbenfabriken sind die Zölle auf importierten Farben von 12 auf 40 % erhöht worden. Die Fabrikanten mußten sich jedoch verpflichten, daß diese Maßnahme nicht zu einer Preiserhöhung führen dürfe.

Peru

Mit dem Decreto Supremo 137-H vom 6. Juni 1967 ist der neue peruanische Zolltarif in Kraft getreten. Der nach dem Brüsseler Zolltarifschema gegliederte Tarif entspricht in seiner Nomenklatur im wesentlichen dem bisherigen Tarif. Die Zollsätze wurden aus handelspolitischen Gründen zum Teil wesentlich heraufgesetzt.

Uruguay

Um die spezifischen Zölle an die Inflation anzugleichen, wurde mit Dekret Nr. 624/967 eine Erhöhung der «Tarifa General de Aforos de Importación» und der «Tarifa de Materias Primas» um 100% verfügt.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Anorganische Chemie. Von F. A. COTTON und G. WILKINSON. Übersetzung aus dem Englischen. XIV+1065 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 69,-. – Die erste Auflage von *Advanced Inorganic Chemistry* ist im Jahre 1962 erschienen und hat sich in kurzer Zeit als Standardlehrbuch des Hochschulunterrichts durchgesetzt. Mit der vorliegenden Übersetzung der erweiterten und ergänzten zweiten Auflage ist nun unseren Studierenden erstmals ein wirklich modernes Lehrbuch der gesamten anorganischen Chemie in deutscher Sprache zugänglich geworden. Unter Verzicht auf jegliche historische Einleitung beginnen die Autoren mit einer knappen Darstellung der heute gültigen Anschauungen über Atombau und chemische Bindung. Der Systematik der Haupt- und Nebengruppenelemente wird ein ausführliches Kapitel über Koordinationsreaktionen vorausgeschickt. Eine solche Lehrbuchdisposition ist ungewöhnlich, trägt jedoch der großen Bedeutung dieses Zweiges in der neueren anorganischen Chemie Rechnung. Nach einer kurzen Darlegung der Grundbegriffe und der Stereochemie von Komplexverbindungen und Chelaten folgt eine Betrachtung der in Lösung vorliegenden labilen Systeme. Das wichtige Kapitel schließt mit einer für ein solches Lehrbuch relativ ausführlichen Behandlung von Kinetik und Mechanismus. Mit dieser Betonung der dynamischen Aspekte der chemischen Umsetzung unterscheidet sich das Buch in günstiger Weise von der älteren Literatur. – In der an exakten Daten sehr reichen Systematik wird stets versucht, durch vergleichende Betrachtungen die Chemie der einzelnen Elemente aufgrund ihrer Stellung im periodischen System verständlich zu machen. Im Bestreben, zusammenhanglose Empirie nach Möglichkeit durch quantenchemische Betrachtungen zu ersetzen, sind die systematischen Kapitel durch eine generelle Behandlung von Bau und Eigenschaften des isolierten Moleküls entlastet. – Zusammenfassend darf gesagt werden, daß es sich um eine Darstellung der modernen anorganischen Chemie handelt, in der die Chemie der Übergangselemente und vor allem der Koordinationsverbindungen einen relativ großen Raum einnimmt und die sich eindeutig an fortgeschrittene Leser richtet, die ein vollständiges Studium dieser Disziplin anstreben. Die theoretischen Kapitel setzen die Lektüre eines einführenden Textes oder den gleichzeitigen Besuch einer auf tieferem Niveau beginnenden Vorlesung voraus. Die in der zweiten Auflage am Ende jedes Kapitels angefügte Liste der wichtigsten Originalarbeiten, auf die im Text verwiesen wird, macht das Lehrbuch auch zum wertvollen Nachschlagewerk.

S. Fallab

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 6 (1966), Vol. 7 (1966), Vol. 8 (1967). Herausgegeben von A. R. KATRITZKY und A. J. BOUTON. Academic Press, New York/London 1966. – Mit großer Gewissenhaftigkeit gibt KATRITZKY seine Bände, zwei pro Jahr, über heterozyklische Chemie heraus. So sind zur Zeit drei neue Werke zu besprechen. Da wir an dieser Stelle bereits fünf dieser Bände besprochen haben, können wir uns auf eine kurze Würdigung des Inhaltes beschränken.

Band 6 (XVI+468 Seiten, gebunden \$ 18.50): «Physicochemical Aspects of the Chemistry of Purines» (J. H. LISTER). Die eigentliche physikalische Chemie umfaßt richtigerweise nur 11 Seiten, während die restlichen 32 Seiten den wichtigen nukleophilen und elektrophilen Substitutionen gewidmet sind. Da LISTER im Royal Cancer Hospital tätig ist, wird natürlich die Klasse der Mercaptopurine und Purin-Nitrogenmustards besonders liebevoll hervorgehoben. – «The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides» (R. E. LYLE und P. S. ANDERSON). Das war eine sehr gute Idee, diese Hydridreduktionen zusammenzustellen, wobei erwartungsgemäß der Löwenanteil den N-Heterozyklen, insbesondere dem Pyridin, zufällt

und den Oxazolen und Thiazolen zusammen noch etwa drei Beispiele übrig bleiben, vermutlich auch alles, was in der Literatur hierüber aufzutreiben ist. – «Heterocyclic Synthesis involving Nitrilium Salts and Nitriles» (F. JOHNSON und R. MADROÑERO). Die wenig bekannten Ringschlußreaktionen durch Ritter-Reaktion werden gleich zu Anfang besprochen. Gleich verlaufen die Synthesen mit Nitrilen und Nitriliumsalzen, wobei hierher auch die hübsche Cyanmethinsynthese von Pyrimidinen aus 3 Mol Nitril gehören würde. – Über «zyklische Enamine und Imine» berichten K. BLAHA und O. CERVINKA, während «Substitution in the Pyridine Series» von R. A. ABRAMOVITCH und J. G. SAHA behandelt werden. Insbesondere wird der Einfluß der Substituenten diskutiert. – Die «Fortschritte in der Pyrazol-Chemie» sind von A. N. KOST und I. I. GRANDBERG beigesteuert worden, wie die beiden vorangehenden ein sehr wertvoller Beitrag, enthält er doch u. a. auf 80 Seiten 799 (!) Literaturzitate.

Band 7 (XIV+511 Seiten, gebunden \$ 22.00): «Die Halogenierung von Heterozyklen» wird von J. J. EISCH besprochen, wobei es zweifellos möglich gewesen wäre, etwas ausführlichere experimentelle Daten zu erbringen, insbesondere scheint die Pyridinreihe zu kurz zu kommen. – «1,2- und 1,3-Dithiolium Ions», zusammengestellt von H. PRINZBACH und E. FUTTERER, führen in ein wenig bekanntes System, das in mancher Beziehung ausgebaut werden kann. Eine minutiöse Darstellung von «Dichinolylmethanen» liefern G. SCHEIBE und E. DALTROZZO. – «Recent Advances in 1,3,4-Oxadiazole Chemistry», zusammengestellt von A. HETZHEIM und K. MÖCKEL, erfassen eine Klasse sehr leicht beschaffbarer Ringe mit drei Heteroatomen. Gewiß nicht überflüssig ist einmal ein Kapitel über «The Literature of Heterocyclic Chemistry» vom Herausgeber selbst, zusammen mit S. M. WEEDS zusammengestellt. Ein Übersichtsreferat über bisher erschienene Übersichtsreferate in einem Band von Übersichtsreferaten gehört eigentlich sogar an den Anfang des Werkes. Ebenfalls willkommen, da noch kaum Übersichten bekannt sind, ist die Arbeit «Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds» von G. SPITELLER. P. BOSSHARD und C. H. EUGSTER, die viel über Furane gearbeitet haben, referieren über «The Development of the Chemistry of Furans, 1952–1963», wobei die Nitrofurane nicht berücksichtigt werden.

Band 8 (XIV+404 Seiten, gebunden \$ 19.00): «Heterocyclic Diazo Compounds» von J. M. TEDDER eröffnen den Reigen der Beiträge. Freilich beschränken sich die untersuchten Verbindungen fast ausschließlich auf die Pyrrol- und Pyrazolreihe. – «The Chemistry of Diazepines», von F. D. POPP und A. C. NOBLE, behandelt eine immer wichtiger werdende Körperklasse. – «Phenoxazine», zusammengestellt von M. IONESCU und H. MANTSCH, vermittelt einige Kenntnisse über diese wenig bekannte Körperklasse. – Über die «Hilbert-Johnson Reaction of 2,4-Dialkoxy-pyrimidines with Halogenoses» berichten J. PLIML und M. PRYSTAŠ. Eine potentielle Synthese von Nukleinsäurebestandteilen wird damit erschlossen. – «Claisen Rearrangements in Nitrogen Heterocyclic Systems» (B. S. THYAGARAJAN). Für eine Vielfalt von heterozyklischen O-Allyläthern ist diese Umlagerung schon nachgewiesen worden. – Hingewiesen sei auf «Cyclic Peroxides» (M. SCHULZ und K. KIRSCHKE) und auf die Abhandlung über «Monocyclic Sulfur-Containing Pyrones», R. MAYER, W. BROY und R. ZAHRADNIK, mit einem beachtlichen physikalischen Teil. – In «Indoxazenes and Anthranils» diskutieren K. H. WÜNSCH und A. J. BOUTON die Chemie der 1,2-Benzisoxazole (Indoxazenes) und 2,1-Benzisoxazole (Anthranile), wie sie heute üblicherweise genannt werden, eine außerordentlich gründliche Abhandlung mit genauen Tabellen aller Substituenten, die in dieses Gebiet fallen (350 Literaturzitate!).

A. Marxer

Organic Chemistry of Macromolecules. An Introductory Textbook. Von A. RAVVE. Marcel Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 18.75. — Die immer stärker zunehmende industrielle Bedeutung der makromolekularen Chemie hat zu ihrer Aufnahme in das Lehrprogramm vieler Universitäten und damit zum Ruf nach Lehrbüchern geführt. Die überwiegende Zahl dieser Bücher — und auch das vorliegende — wurde von Industriechemikern verfaßt. Die Herkunft der Autoren prägt dann auch den Stil und den Inhalt der Lehrbücher. Das Buch von RAVVE besteht aus sechs Teilen. Im ersten Teil werden viel zu kurz die physikalischen Eigenschaften (20 S.) und die Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen (16 S.) beschrieben. Dieser Teil wimmelt auch von Fehlern: B ist bei der Lichtstreuung kein Korrekturfaktor für das Instrument, sondern der 2. Virialkoeffizient (S. 47). Die Ultrazentrifuge liefert bei der üblichen Auswertung nicht das z -Mittel des Molekulargewichtes (S. 50), sondern das Gewichtsmittel. Verzweigung allein führt noch nicht zur Vernetzung (S. 6). «Sterische Konfiguration» (S. 24) ist ein Pleonasmus, usw. Im zweiten Teil werden Polymerisationsmechanismen, im dritten Teil wichtige Polymerisate, im vierten Teil Polykondensationen und Polykondensate, im fünften Teil natürliche Makromoleküle und im sechsten Teil Reaktionen von Makromolekülen besprochen. Bei diesen Teilen hat es der Referent als sehr vorteilhaft empfunden, daß im Gegensatz zu anderen Lehrbüchern auch die Stoffe selbst und zum Teil auch technische Aspekte ihrer Synthese besprochen werden, und außerdem nicht nur synthetische Polymere, sondern auch natürlich vorkommende Makromoleküle. Der Gefahr einer zu starken Betonung der Stofflehre ist der Autor jedoch nicht entgangen: in vielen Fällen handelt es sich lediglich um eine Aufzählung von Fakten. Statt eines echten Lehrbuches erhält man schließlich eine Art Referenzbuch. Außerdem sollte man von einem Lehrbuch erwarten, daß es nicht nur Wissen vermittelt, sondern auch Einsichten und Denkweisen. Es ist z. B. völlig sinnlos, wenn dem Studenten fertige Formeln ohne Ableitung und Diskussion an den Kopf geworfen werden, z. B. die Kopolymerisationsgleichung (S. 77, und diese dazu noch unter «Radikalpolymerisation»), das Q - e -Schema (S. 78), der Faktor 2 bei der Kinetik der Radikalbildung (S. 73), usw. Gewiß, mancher «Organiker» tut das als physikalische Chemie ab. Wie kann man aber eine moderne synthetische makromolekulare Chemie treiben, wenn man keine Vorstellungen über die Sequenzen bei Kopolymerisaten vermittelt, den Gelpunkt nur qualitativ erwähnt (S. 249), die «ceiling temperature» T_c nur kurz (unter Abbau!, S. 459) erwähnt und die Struktureinflüsse auf T_c überhaupt nicht bespricht, die Konformation nicht erwähnt und die Existenz von Helices auf einer halben Seite bei den Schmelzpunkten abhandelt, usw.! Statt dessen findet man für eine Einführung völlig überflüssige Dinge, wie eine Aufzählung von 22 Klassen Katalysatoren für die Veresterung, zweieinhalb Seiten Schmelzpunkte verschiedenster Polyester, usw. Als Lehrbuch scheint das Buch dem Referenten daher nur sehr bedingt geeignet zu sein. Druck und Ausstattung sind hervorragend, der Preis für diesen Umfang für Studenten dagegen zu hoch. Die verhältnismäßig vielen Druckfehler bei Namen scheinen zu Lasten des Autors zu gehen: Caruthers statt Carothers (S. 475), Lengring statt Leugering (S. 36), van der Hoft statt van der Hoff (S. 170 und 490), Potat statt Patat (S. 143), Shotten statt Schotten (S. 249), Henrice statt Henrici (S. 480), usw.

Hans-Georg Elias

Preparative Inorganic Reactions, Vol. 3. Herausgegeben von W. L. JOLLY. X + 261 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 96 s. — Die ersten beiden Bände dieser Serie sind früher besprochen worden (Band 1: *Chimia* 19 [1965] 139; Band 2: *ibid.* 20 [1966] 135). Der vorliegende enthält vier Beiträge, von denen je zwei auf Metallverbindungen und anorganische Nichtmetallverbindungen entfallen. J. D. CORBETT behandelt Metallhalogenide, welche, ausgehend von bekannteren mit «normaler» Wertigkeit, durch Reduktion gewonnen werden können. Die Mehrzahl dieser Verbindungen kann nicht in Gegenwart eines Lösungsmittels dargestellt und auch nicht über eine Lösungsphase gereinigt werden. Der kurze Beitrag weist auf jene Punkte hin, die eine sorgfältige Analyse verdienen, bevor diese anspruchsvolleren Synthesen gezielt durchgeführt werden können. Eine nützliche Tabelle faßt etwa hundert einwandfrei identifizierte Vertreter zusammen, die vorwiegend in den letzten zehn Jahren gefaßt worden sind. — B. B. CUNNINGHAM faßt Angaben über die präparative Chemie vorwiegend binärer Verbindungen der Aktiniden zusammen, verknüpft mit einem Resumé der speziellen Eigenschaften und experimentellen Maßnahmen, welche dabei zu beachten sind. Zu den am intensivsten bearbeiteten Vertretern gehören natürlich Th, U und Pu, während andererseits die Chemie der Elemente 99 bis 103 weitgehend unbekannt ist. — Der Beitrag von J. K. RUFF über Schwefeloxylfluoride und verwandte

Verbindungen orientiert in diesem thematisch engeren Gebiet recht eingehend über Molekeln und Ionen, welche durch den formalen Ersatz $O(-II) \rightarrow F(-I)$ aus bekannteren, wie SO_2 , SO_3^{2-} , SO_3 , SO_4^{2-} , H_2NSO_3H , $H(SO_3)_nOH$ usf., hervorgehen. — Fast die Hälfte dieses Bandes beanspruchen die Bor-Stickstoff-Verbindungen, deren Besprechung R. A. GEANAGEL und S. G. SHORE nach den folgenden Klassen ordnen: Aminborane, Aminoborane, Borazine, zyklische Verbindungen unter Einschluß von B—N im Gerüst, μ -Aminoborane, heteroaromatische B—N-Verbindungen, Borylamine, Hydrazinoborane und aminsubstituierte Diborverbindungen. Nebst einer Erläuterung der Nomenklatur bereichern umfangreiche Tabellen von Verbindungen einschließlich physikalischer Daten diese Übersicht. — Es entspricht der Zielsetzung des Herausgebers, wenn die Essenz präparativen Vorgehens dargelegt wird; damit wird diese Reihe nicht nur eine Stütze des Praktikers, sondern mitunter gerade für den Systematiker interessant, wenn er einen ausgedehnten Kreis von Tatsachen ohne viel Beiwerk betrachten möchte.

W. Schneider

Modern Aspects of Electrochemistry, No. 4. Von J. O'M. BOCKRIS. VIII + 316 Seiten. Butterworths, London 1966. Gebunden £ 4 6s. Der vorliegende 4. Band enthält vier Beiträge, die von Autoren stammen, welche zum Teil durch ihre Arbeiten schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der in Elektrochemie interessierten Leser auf sich gelenkt haben. 1. P. VAN RYSSELBERGHE unternimmt es als Vertreter der Brüsseler Schule, die thermodynamische Struktur der Elektrochemie vom Standpunkt der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik neu zu überdenken. Es geht in diesem Beitrag um grundsätzliche Fragen, die vor allem im Unterricht auszuwerten wären. 2. B. PIERSMA und E. GILEADI (der zweitgenannte Autor publizierte bereits im vorausgegangenen Band dieser Reihe zusammen mit B. E. CONVEY über «The behaviour of intermediates in electrochemical catalysis») berichten nach der Skizzierung geeigneter Untersuchungsmethoden sowie der einschlägigen Untersuchungen betreffend die Adsorption an Metalloberflächen über den Mechanismus der anodischen Oxydation bei einfachen organischen Molekeln, wie sie für Brennstoffelemente in Frage kommen (CO , niedrige Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone, Alkohole, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Der Beitrag faßt eine Menge bisheriger Ergebnisse zusammen, vermittelt aber auch den Eindruck, daß auf dem behandelten Gebiet noch viel Arbeit zu leisten ist. 3. Von den Autoren des folgenden Beitrags W. S. GORUK, L. YOUNG und F. G. R. ZOBEL, über «Ionic and electronic currents at high fields in anodic oxide films» ist vor allem L. TROUNG durch eine größere Zahl von Arbeiten über das anodische Verhalten von Tantal sowie durch die Monographie *Anodic oxide films* (Academic Press Inc., New York 1961) hervorgetreten. Da seit der letztgenannten Publikation bereits einige Jahre vergangen sind, ist eine Zusammenfassung über neueste Arbeiten verdienstlich. Eines verwundert dabei: Tantal (das auch im vorliegenden Beitrag das Hauptinteresse beansprucht) mit mehr als 50 p.p.m. Kohlenstoff enthält Carbidpartikel, Ta_2C , die elektronenleitend sind und die Ausbildung einer homogenen Oxidschicht stören. Auch andere Fremdphasen könnten bei entsprechender Unreinheit des Metalls vorhanden sein und die Elektronenleitfähigkeit der Schicht beeinflussen, so daß man sich fragen muß, welche Bedeutung jeweils der gemessenen Elektronenleitfähigkeit zukommt. Merkwürdigerweise wurde dieser Tatsache außer durch D. A. VERMILYEA (*J. Electrochem. Soc.* 110 [1963] 250) und durch uns (*ibid.*, 1286, ferner *Z. physik. Chem.* 226 [1964] 79) kaum Beachtung geschenkt. 4. Der letzte Beitrag «An economic study of the electrochemical industry in the United States» von G. M. WENGLOWSKI ist eher ungewöhnlich in der vorliegenden Reihe, aber nicht minder interessant, auch wenn die Verhältnisse in Europa von denjenigen in USA etwas verschieden sein dürften. Der Leser lernt, welchen Anteil die elektrochemische Industrie an der gesamten Industrie hat, welches die Schwerpunkte in der elektrochemischen Industrie sind und was für Prognosen für die Zukunft gestellt werden können. Der Herausgeber hat es auch im neuen Band verstanden, die Aktualität und das Niveau, welche die früheren Bände kennzeichneten, beizubehalten.

K. Huber

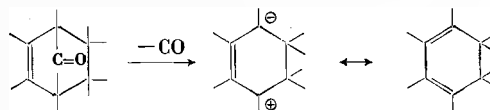
Die wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes. Von HUBERT MARTIN. XII + 696 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 68,—. — Bei der vorliegenden Neuerscheinung handelt es sich um eine Übersetzung der 1964 in England erschienenen 5. Auflage von HUBERT MARTIN'S *The Scientific Principles of Crop Protection*. Nach dem Vorwort in der englischen Originalausgabe besteht der Hauptzweck des Buches in einer Förderung der Zusammenarbeit zwischen Entomologen, Mykologen, Chemikern, Physikern und Pflanzenphysiologen durch die Schaffung eines Überblicks über die wissenschaftlichen Prinzipien, die den modernen Methoden des Pflanzenschutzes zugrunde liegen: «Es war das Ziel, dem Mykologen

und Entomologen einen ausführlichen Überblick über die physikalischen und chemischen Fragen zu geben und Chemikern oder Physikern die Möglichkeit zu verschaffen, sich der biologischen Seite des Problems zu nähern.» Dieses Ziel haben sowohl Autor wie Übersetzer erreicht. – Im einleitenden Kapitel werden ein kurzer Überblick über die wichtigsten Schadursachen und ihre wirtschaftliche Bedeutung gegeben sowie ganz knapp die im Laufe der Zeit entwickelten Maßnahmen zur Verhütung und Bekämpfung schädlicher Organismen aufgeführt. Die folgenden drei Kapitel befassen sich mit der pflanzlichen Resistenz, den Einfluß äußerer Faktoren auf Anfälligkeit und Gefährdung von Pflanzen (Ernährung, Boden, Klima) sowie mit den verschiedenen Kriterien der biologischen Schädlingsbekämpfung. – Die Schädlingsbekämpfung mit chemischen Mitteln und Methoden ist Gegenstand der nächsten elf Kapitel. Sie bilden den Hauptteil des Buches und behandeln im einzelnen die Grundlagen der Applikation, die Probleme der Formulierung, Messung und Mechanismus der Wirksamkeit der Pestizide, die Fungizide, die Insektizide, die Herbizide, die Räucher- und Begasungsmittel, die Saatgutbehandlung, die Bodenbehandlung sowie die Fangmethoden. Im letzten Kapitel werden die Probleme um die Eliminierung von Befallsherden und Behandlung der Überträger besprochen. – Jedem Kapitel ist ein Literaturverzeichnis beigegeben, das primär das amerikanische und englische Schrifttum berücksichtigt. Der Anhang enthält außer dem Autoren- und Sachverzeichnis je ein Einteilungsschema und ein alphabetisches lateinisch-deutsch-englisches Artenverzeichnis der Arthropoden und der Fungi. – Das Buch vermittelt (wie der Titel richtig aussagt) die wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes. Es vermeidet jede Tendenz, auf Einzelheiten einzugehen oder gar Vollständigkeit anzustreben. Mit andern Worten: Die Qualität des Buches kommt in der Beschränkung auf das Wesentliche zum Ausdruck. Endlich besitzen wir eine grundlegende und moderne deutschsprachige Einführung in den Pflanzenschutz. B.E.M.

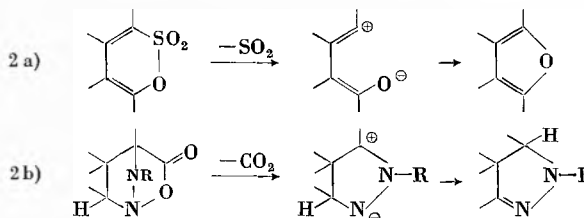
Radiometric Titrations. Par T. BRAUN et J. TÖLCYESSY. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 29. X+168 pages. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Relié 55 s. – Parmi les principales méthodes de la radiochimie analytique figure l'emploi de réactifs radiomarqués; moins spectaculaire que l'analyse par activation, cette méthode plus classique est non moins riche de possibilités, utilisée seule, ou en conjonction avec la dilution isotopique. Sa forme la plus courante est le titrage radiométrique, bien que l'adjectif puisse faire penser à un autre type d'analyse radiochimique, basée sur les interactions d'un rayonnement ionisant avec la matière à analyser. – L'ouvrage de T. BRAUN et J. TÖLCYESSY présente d'une manière remarquable un sujet qui gagne à être connu de tous les analystes. En effet, comme le remarque justement I. P. ALIMARIN en préface, dans un titrage, la radioactivité d'un réactif permet souvent une détermination plus précise du point de virage que l'emploi conventionnel d'indicateurs organiques colorés; de plus elle se prête mieux à l'automatisation de l'analyse. Comme le veut l'ordre historique, l'ouvrage traite d'abord exclusivement des titrages radiométriques avec formation d'un précipité; la théorie est développée et les processus expérimentaux détaillés; l'automatisation du titrage, comme la détermination successive de plusieurs composés sont décrits, ainsi que des variantes plus spéciales: radiocoulométrie, par exemple. Les auteurs traitent ensuite des titrages radiométriques avec formation de complexes, avec extraction par solvant d'abord, mais aussi par des procédés plus nouveaux: indicateurs solides, échangeurs d'ions, chromatographie, notamment. Enfin, un dernier chapitre introduit les titrages radiométriques par réactions d'oxydo-réduction. L'ouvrage est accompagné d'une abondante bibliographie, complétée par des tableaux aisés à consulter. Nous recommandons vivement cette monographie à tous les chimistes intéressés par les méthodes analytiques modernes. P. Lerch

Extrusion Reactions. Von B. P. STARK und A. J. DUKE. X+190 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 63 s. – Das Gebiet der organischen Chemie ist derart umfangreich und komplex, daß jeder Versuch, durch Klassierung und Unterteilung die Materie überblickbar zu machen, die Aufmerksamkeit der Fachwelt beanspruchen darf. Das zu referierende Buch stellt einen Beitrag in dieser Richtung dar. Es behandelt Reaktionen, bei denen aus einem Ring ein anorganisches Atom oder ein anorganischer Rest (dazu gehören auch CO und CO₂) ausgestoßen werden. Die Unterteilung erfolgt nach der Konstitution des Molekülteiles (des sogenannten «Residuums»), der nach Ausstoßung der anorganischen Partikel verbleibt. Dabei handelt es sich selbstverständlich um Ionen oder Radikale, die durch Neuverteilung der Elektronen oder Bildung neuer Bindungen zu den faßbaren Reaktionsprodukten führen. In der «Klasse 1» sind die beiden primär entstandenen ionischen Atome durch eine

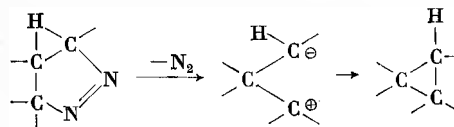
Kette konjugierter Doppelbindungen miteinander verbunden. Die Zwitterionen stellen in diesem Falle die mesomere Grenzform des ungeladenen Moleküls dar; z. B.



Die «Klasse 2» ist dadurch gekennzeichnet, daß das «Residuum» einen 1,3-Dipol darstellt; um die Übersicht zu steigern, sehen sich die Autoren veranlaßt, diese 2. Klasse zu unterteilen, je nachdem der 1,3-Dipol durch Doppelbindungen getrennt ist, oder bei Fehlen dieser Doppelbindung durch ein zentrales, zu einer Elektronenübertragung befähigtes Atom verbunden ist; z. B.



Die «Klasse 3» umfaßt Reaktionen, die zu einem Dipol als Residuum führen, dessen ionische Zentren durch mindestens ein C-Atom, das nur mit zwei seiner Valenzen am Ring beteiligt ist, getrennt sind; z. B.



Die getroffene Unterteilung vermag das weitschichtige Gebiet synthetischer Chemie, welches mit dem Titel des Buches umschlossen wird, übersichtlich darzustellen. Für jeden präparativ arbeitenden Chemiker bringt das Buch eine Fülle von Anregungen. O. Schindler

Experimental Methods of Material Research. Advances in Material Research, Vol. 1. Herausgegeben von H. HERMAN. XII + 316 Seiten. Interscience, a Division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 120 s. – Material Research oder Material Science ist eines jener modernen Wissensgebiete, die, der alten Fächereinteilung entwachsen, ein eigenes Ganzes geworden sind. Diese im Deutschen wohl am besten als Festkörperlehre bezeichnete Wissenschaft macht durch die in ihr vollzogene Verschmelzung physikalischer, chemischer und kristallographischer Begriffe und Methoden gegenwärtig eine stürmische Entwicklung durch, welche durch hochaktuelle technische Anwendungen stimuliert wird. Eines der brennendsten Probleme ist in dieser Lage die Schaffung einer eigenen Literaturbasis. Vieles, was zum Fortschritt entscheidend beiträgt, erscheint heute noch zerstreut in zahlreichen physikalischen, chemischen und metallkundlichen Zeitschriften. Der Integration der Festkörperliteratur näher zu kommen, ist das Anliegen der Herausgeber der Reihe «Advances in Material Research». Anlaß zu ihrer Planung gab ein Kurs, abgehalten im Wintersemester 1964/65 an der University of Pennsylvania, in welchem prominente Vertreter ihres Spezialgebietes über grundlegende Methoden der Festkörperuntersuchung vortrugen. Band I der Reihe enthält diese Vorträge, erweitert durch reichhaltige Literaturverzeichnisse. Die zehn gesammelten Arbeiten behandeln folgende Gebiete: Röntgenstrukturanalyse (C. S. BARRETT); Neutronenbeugung (C. G. SHULL); Elektronenmikroskopie (V. A. PHILLIPS); Feldemissionsmikroskopie (A. J. MELMED); Mikroanalyse mit der Elektronensonde (K. F. HEINRICH); Anwendung des Mößbauer-Effektes (P. A. FLINN); Messung der inneren Dämpfung und verwandte Verfahren (D. N. BESHES); Untersuchung des mechanischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen (R. J. ARSENAULT); Messung gespeicherter Deformationsenergie (R. O. WILLIAMS); Diffusionsmessung in Metallen (C. T. TOMIZUKA). Nach knapper, aber anschaulicher Darstellung der Prinzipien der Methode wird das Hauptgewicht jeweils auf die aktuellen Probleme und letzten Fortschritte der experimentellen Technik gelegt, wobei an gut ausgewählten und illustrierten Beispielen die damit erzielbaren Erkenntnisse erläutert werden. Sicher wird diese begonnene Buchreihe als wertvolles Lehr- und Informationsmittel das Eindringen in die Methoden der Festkörperuntersuchung wesentlich erleichtern. F. Aebi

Inorganic Chemistry. A Guide to Advanced Study. Von R. B. HESLOP und P. L. ROBINSON. 3. Auflage. VIII + 774 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden hfl. 32.50. – Das 1960 erstmals erschienene Lehrbuch zeichnet sich durch eine verständlich geschriebene Einführung in Theorie und Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie sowie durch knappe, aber abgerundete Präsentation der Systematik aus. In der nun etwa 200 Seiten stärkeren dritten Auflage ist vor allem der koordinationschemische Teil ergänzt worden. Der Leser findet neue Kapitel über Bindung in Übergangsmetallkomplexen, metallorganische Verbindungen und den Mechanismus von Substitutionsreaktionen. Als nachteilig in der neuen Auflage ist die Weglassung der grundlegenden Kapitel über chemische Thermodynamik und chemische Reaktionskinetik zu beurteilen. – Das Buch beginnt, wie heute üblich, mit Theorie und nicht mit einer stark durch Historisches belasteten empirischen Betrachtung der Stoffeigenschaften und der bei Stoffumsetzungen beobachteten Gesetze. Der Systematik werden allgemeine Kapitel über Festkörperstrukturen, Redoxreaktionen und Säuren-Basen-Theorie vorausgeschickt. Die Beschreibung von Eigenschaften und Reaktionen der einzelnen Elemente wird durch zusammenfassende und vergleichende Tabellen übersichtlich gemacht. Der Untertitel «A Guide to Advanced Study» ist insofern irreführend, als das Buch durchaus jedem Chemiestudenten zur Anschaffung bei Beginn seiner Studien empfohlen werden kann, vorausgesetzt, daß er von der Mittelschule eine angemessene naturwissenschaftliche Vorbildung mitbringt. S. Fallab

Organic Reaction Mechanisms. An Annual Survey. 1966. Von B. CAPON, M. J. PERKINS und C. W. REES. VIII + 481 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 84 s. – Diese Reihe setzt sich zum Ziel, jährlich einen Überblick zu vermitteln über die im verflochtenen Jahr erschienenen Arbeiten über Mechanismen von organisch-chemischen Reaktionen. Die Sorgfalt, mit welcher diese Aufgabe angegangen wird, ist bei der Besprechung des 1. Bandes (1965) (*Chimia* 20 [1966] 451) hervorgehoben worden. Das damals gewürdigte hohe Niveau des Buches wird auch in diesem zweiten Band gehalten. Die Darstellung und Unterteilung des Stoffes entsprechen denjenigen des ersten Bandes. Diese Übersichten dienen nicht nur dem Spezialisten in theoretischer Chemie, sondern ebenso dem präparativ arbeitenden Chemiker, der um die Kenntnis der Grundlagen der ausgeführten Reaktionen bemüht ist. O. Schindler

Fortschritte der Verfahrenstechnik. Band 7 (1964/65). Von H. MIESSNER. XXIV + 1219 Seiten. Verlag Chemie Weinheim, 1967. Gebunden DM 260,-. – Der neueste 7. Band des in zweijährigem Turnus erscheinenden Werkes *Fortschritte der Verfahrenstechnik* gibt einen umfassenden und sorgfältig geordneten Überblick über die Veröffentlichungen der Jahre 1964/65 auf dem im weitesten Sinne des Wortes verstandenen Gebiet der Verfahrenstechnik. Wenn über 11 000 Publikationen nicht nur schematisch zusammengestellt, sondern nach Teilgebieten geordnet in klarer und zusammenfassender Darstellung drucktechnisch perfekt dem Leser dargeboten werden, so kann der hohe Wert dieses Werkes nicht angezweifelt werden. Es erlaubt nicht nur eine rasche und umfassende Orientierung über den Stand des Fortschrittes auf dem gesamten Gebiet der Verfahrenstechnik, sondern auch das leichte Auffinden besonderer Einzelheiten eines Teilgebietes und darf damit als ein heute beinahe unentbehrliches Hilfsmittel betrachtet werden. Dem Herausgeber und seinen äußerst kompetenten Mitarbeitern, die durch ihre souveräne Behandlung des komplexen Stoffes diesen Erfolg ermöglichten, wird für ihre Dienste, die sie dem ihnen nahe stehenden Fachgebiet erwiesen haben, der Dank aller Leser aus Wissenschaft und Technik gewiß sein. A. Guyer jr.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 3. Teil: *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band VIIa β : *Elemente der siebenten Hauptgruppe. Chlor. Brom. Jod.* Bearbeitet von A. O. GÜBELI. VIII + 614 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 168,-.

Quantities and Units in Clinical Chemistry. Von R. DYBKAER und K. JØRGENSEN. X + 102 Seiten. Munksgaard, Kopenhagen 1967. Steif geheftet 60,00 Dänische Kronen.

An Introduction to the Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids. Von G. H. A. COLE. XII + 284 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 75 s.

An Introduction to Chemical Metallurgy. Von R. H. PARKER. XIV + 361 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 45 s.

Concerning Amines. Their Properties, Preparation and Reactions. Von D. GINSBURG. XII + 195 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 35 s.

The Effect of Examinations in Determining the Chemistry Curriculum up to the Level of University Entrance. A Report Prepared for the International Union of Pure and Applied Chemistry by the Committee on the Teaching of Chemistry. Reprinted from *Pure and Applied Chemistry II* (1965) Nos. 3-4. 46 Seiten. Butterworths, London. Broschiert 15 s.

Advances in Protein Chemistry, Vol. 22. Herausgegeben von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL und F. M. RICHARDS. XVI + 443 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 18.50.

Production of the Boranes and Related Research. Herausgegeben von R. T. HOLZMANN. Autoren: R. L. HUGHES, I. C. SMITH und E. W. LAWLESS. X + 533 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 22.00.

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCL. Gesamtedaktion: J. SCHORMÜLLER. Band V, 1. Teil: *Kohlenhydratreiche Lebensmittel.* Schriftleitung: L. ACKER. XXIV + 819 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 228,- (Subskriptionspreis DM 182,40).

Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals. Von P. N. RYLANDER. XII + 550 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 22.50.

Organohalosilanes. Precursors to Silicones. Von R. J. H. VOORHOEVE. XIV + 423 Seiten. Elsevier, Amsterdam/New York/London 1967. Gebunden Dfl. 70,-.

Antibiotics. Herausgegeben von D. GOTTLIEB und P. D. SHAW. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Band I: *Mechanism of Action.* XII + 785 Seiten. Gebunden DM 156,-. Band II: *Biosynthesis.* XII + 466 Seiten. Gebunden DM 96,-.

Psychopharmacological Agents, Vol. II. Herausgegeben von M. GORDON. Medical Chemistry, a Series of Monographs. XVIII + 622 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden \$ 25.00.

Thin-Layer Chromatography. Von J. G. KIRCHNER. Technique of Organic Chemistry, Vol. XII. Herausgegeben von E. S. PERRY und A. WEISSBERGER. XXII + 788 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 176 s.

Molecular Forces. Based on the Baker Lectures of PETER J. W. DEBYE. Von B. CHU. XII + 176 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 80 s.

Structure and Bonding. Herausgegeben von C. K. JØRGENSEN, J. B. NEILANDS, R. S. NYHOLM, D. REINEN und R. J. P. WILLIAMS. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Vol. 2: IV + 250 Seiten. Gebunden DM 48,-. Vol. 3: IV + 115 Seiten. Gebunden DM 28,-.

Fluorescence. Theory, Instrumentation, and Practice. Herausgegeben von G. G. GUILBAULT. XXVIII + 697 Seiten. Dekker, New York 1967. Gebunden \$ 15.75.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Albegal A, B, C*, Originalprodukte der CIBA, bilden ein ausgewogenes System von Wollegalisierungsmitteln.

Albegal A eignet sich für das Färben mit ® *Cibalan-*, *Cibalanbrillant-*, ® *Lanacron-*, Chromierungs-, ® *Neolan-* und Sauren Wollfarbstoffen sowie Mischungen dieser Farbstoffklassen, ferner zum Ausegalieren und Aufhellen von Fehlfärbungen mit den genannten Farbstoffen.

Albegal B wird für das Färben mit ® *Lanasol-*, ® *Cibacron-* und ® *Cibacrolan-* Farbstoffen sowie für das Färben bei 80°C mit *Lanasol-*, *Neolan-*, Chromierungs- und Sauren Wollfarbstoffen eingesetzt.

Albegal C dient als Entlüftungsmittel und Antischäummittel sowie als Egalisierungsmittel bei gleichem Anwendungsbereich wie Albegal A.

Die beiden neuen Albegal A und C ergeben zusammen mit dem bereits eingeführten Albegal B ein einfaches und sicheres Arbeiten mit allen für Wolle empfohlenen Farbstoffklassen.

Albegal A, B, C, das ABC der Wollegalisierungsmittel.

® Registrierte Marken.