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. 22 · 1968

VERLAG SAUERLÄNDER AARAU

Sauerländer AG Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Ammann H.: Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid	7	302
Ammeter J.: Chemische Bindung und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen	12	469
Anderegg G.: Die Thermodynamik der Ionenpaarbildung	12	477
Batzer H.: Technologie vernetzender Kunststoffe	3	129
Baumgartner A. / W. Hærdi / D. Monnier: Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent	12	487
Berthier G.: Problèmes théoriques d'interaction σ-π en chimie organique	10	385
Beyer H. / Annemarie Hetzheim / H. Honeck: Über die vermeintlichen 1,2,4-Triaza-cyclooctatetrane. Eine neue Synthese des 2,6-Diphenyl-imidazo-[1,2-b]-as-triazins	2	86
Boustany K. S. / C. Ghirardi / A. Jacot-Guillarmod: The Formation, Synthesis and Rearrangement of Methylthio-2-Propanol-1	8	337
Brandenberger H.: Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomisierung	12	449
Breitenbach J. W. / O. F. Olaj: Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und dynamisch-differential-kalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren	4	157
Buchta E. / A. Kröniger: 1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4′,4′,4″,4″,9,9)-octaäthylester	6	283
Buchta E. / A. Kröniger: Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane. Spirozyklische Verbindungen, XIII	8	340
Buchta E. / A. Kröniger: Tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$] nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester, 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$] nonan und 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$] decan	11	430
Buchta E. / W. Merk: Notiz zur Darstellung des Spirohexans. Spirozyklische Verbindungen, XII	4	193
Charlesby A.: Crosslinking of Polymers by Radiation	4	153
Criegee R.: Neues aus der Chemie der Ozonide	10	392
Das K. G. / C. A. Chinchwadkar / P. S. Kulkarni: Electron Impact Studies XI: Pinacol-Pinacolone Type of Rearrangement Under Electron Impact	2	88
Dersch F.: The Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic Silver Halide Emulsions	9	353
Eichenberger W. / E. C. Grob: Zur enzymatischen Bildung von Steringlykosiden durch Partikelfraktionen aus Blättern von Lattich und Spinat	1	46
Elias H.-G.: Die Struktur vernetzter Polymerer	3	101
Erlenmeyer H. † / C. Flierl / H. Sigel: Zur Cu^{2+}-katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin	11	433
Fiat A.-M. / C. Alais / P. Jollès: Contribution to the study of the linkage between the peptide and sugar moities in cow's κ-casein	3	137
Fisch W. / W. Hofmann / R. Schmid: Epoxidharzsysteme, die mit zunehmendem Aushärtungsgrad und steigender Härtungstemperatur bei Raumtemperatur eine abnehmende Dichte aufweisen	5	226
Fischer E.: Die katalytische Reaktion von alkylsubstituierten Heterozyklen mit NO	11	437
Fischer H. P. / E. Kaplan / P. Neuenschwander: Metallorganische Deäthylenierungen	8	338
Frey K.: Photoelastische Modellversuche an glasfaserverstärkten Kunststoffen	4	160
Fringeli W. / E. Class / H. Erlenmeyer †: Zur heterogenen Katalyse der Bildung von Fluorophosphaten	4	186
Fuchs O.: Zur Phasentrennung von Polymergemischen	5	241
Funke W.: Synthese und Bildungsmechanismuen vernetzter Polymerer	3	111
Gál S.: Die Wasserdampf-Sorptionsisothermen fester Sorbentien	11	409
Gerischer H.: Elektrochemische Prozesse an Halbleitern	2	65
Gerson F.: Theorie und Experimente in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen	7	293
Giovanoli R.: Untersuchungen an römischen Wandmalereien	4	184
Gnehm R. / H. U. Reich / P. Guyer: Beitrag zur katalytischen Cycloaminierung von Äthanolaminen	1	43
Grauer R. / K. Blaser: Zur Frage der Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink	4	191

	Heft Fasc.	Seite Page
Griesser R. / S. Fallab: Kupferkomplexe von Bisamiden: II. Struktur und Stabilität von binuklearen Komplexen in wäßriger Lösung	2	90
Grob E. C. / B. Brunner / H. Pfander: Säurekatalysierte Reaktionen an Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin	5	244
Gut G. / W. Lindenmann: Beitrag zur oxydativen Spaltung zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure	7	307
Gut G. / M. Wirth: Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase	11	445
Guyer P. / R. Fleury / H. U. Reich: Beitrag zur Kenntnis der Sulfonierung von Aromaten mit Schwefeltrioxid	1	40
Heidel K. / W. Dittmann: Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem *cis*-Polybutadien	5	213
Heinze D.: Physikalische Untersuchungen an vernetzten Hochpolymeren	3	122
Hellwinkel D.: Pseudorotationen bei spirozyklischen Phosphoranen	12	488
Heusinger H.: Primärprozesse in der Strahlenchemie	6	277
Hootele C. / J. Pecher: Indole Alkaloids. XVIII: 19-Oxoconopharyngine from *Conopharyngia jollyana*	5	245
Hünig S. / E. Wolff: Über substituierte Phenalenium-Ionen	1	33
Ibl N.: Trends in Chemical Engineering	9	368
Jenny W. / H. Holzrichter: Zwei neue Ringsysteme der Pyridinophanreihe	3	139
Jenny W. / H. Holzrichter: 2,7-Diazapyren	5	247
Jenny W. / H. Holzrichter: Makrozyklen mit 2,6-überbrückten Pyridinringen	7	306
Jenny W. / R. Paioni: Ein carbozyklisches System mit 50 Ringgliedern: [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan	3	142
Jenny W. / R. Paioni: 9,10;9′,10′;9″,10″-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan	5	248
Johnston D. B. R. / F. S. Waksmunski / T. B. Windholz / A. A. Patchett: Synthesis of 19-Norsteroids V: 13-Aminosteroids	2	84
Kováts E. sz.: Zu Fragen der Polarität. Die Methode der Linearkombination der Wechselwirkungskräfte	12	459
Krässig H.: Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern	5	234
Lím D.: Synthesis and Properties of Hydrophilic Gels	5	239
Martin E. P.: Zur Problematik der Kleiderbrände	4	194
Neuenschwander M. / A. Niederhauser: Synthese eines Push-Pull-Cyclobutadiens	12	491
Patel S. / S. Ramanathan / J. Rivlin / T. Samuelson / O. A. Stamm / H. Zollinger: Beitrag zur Konstitutionsaufklärung vernetzter Cellulose	5	242
Pioda L. A. R. / H.-K. Wipf / W. Simon: Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit Valinomycin, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität. EMK-Messungen an künstlichen Membranen	4	189
Porret D.: Synthèse de nouvelles N-glycidylamides cycliques	5	242
Reblin H.: Reversible Vernetzung von Cellulose als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften	5	230
Renner A. / F. Widmer: Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition	5	219
Rinke H.: Polyurethane als Grundlage für elastomere Fasern	4	164
Schiess P. / C. Suter: Photochemie eines Pentadienaldehyds	12	483
Schildknecht C. E.: Reactivities and Nomenclature of Vinyl-Type Compounds	6	261
Seel F.: Die Isomeren des Dischwefeldifluorids	2	79
Siegrist R. / T. Gäumann: Die Radiolyse von Benzol–Brombenzol-Gemischen	12	480
Singh S. S. / C. B. S. Sengar: Infrared Spectra of 2-Amino Pyridine and its Addition Compounds with Certain Inorganic Halides	10	397
Stanovnik B. / M. Tišler: Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie. Synthesen einiger neuer Azasteroide	3	141
Stumm W. / E. Stumm-Zollinger: Chemische Prozesse in natürlichen Gewässern	8	325
Švob A. J. / B. K. Černicki: NMR-Identification of α-Methylstyrene Dimers	11	434
Tanner K.: Vergütung von Kunststoffen	4	176
Taylor R.: Substitution Reactions in Aromatic Systems	1	1
Tirions G. / M. Kaisin / J. C. Braekman / J. Pecher / R. H. Martin: Indole alkaloids. XV: Dehydrovoachalotine, a minor base from *Voacanga chalotiana* Pierre ex Stapf.	2	87
Treibs W.: Azpentalene und deren Reaktionen	12	467

	Heft Fasc.	Seite Page
Vogel E.: Aromatische 10- und 14π-Elektronensysteme	1	21
Wagner-Jauregg T. / L. Zirngibl: III. Mitteilung zur «Addition von Maleinimiden an Azine» und «Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid»	11	436
Wieland T. / W. Racky: Peptidsynthese mit farbigen, am Ionenaustauscher fixierbaren Benzylestern	9	375
Wild U.P.: Zur Photochromie der Dehydrodianthrone. PPP-Rechnungen	12	473
Wyttenbach A. / H. Dulakas: Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen	12	484
Zollinger H.: Gelöste und ungelöste Probleme der Azochemie	1	9

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Acheson R.M. B 62
Acker L. B 208, 381
Adams C.R. B 257
Adamson A.W. B 63
Alais C. 139
Alimarin I.P. B 381
Allen J.A. B 62
Allinger N.L. B 255
Amenomiya Y. B 257
Ammann-Braß H. 305
Ammeter J. 473; V 488
Amoros J.L. B 511
Amoros Marisa, B. 511
Anastassiou A.G. B 60
Anderegg G. 480; V 500
Anders M.W. B 210
Anfinsen C.B. B 382
Anson M.L. B 382
Arigoni D. V 494
Arnaud P. B 349
Ashurst P.R. B 258

B

Baciocchi, B 98
Baddour R.F. B 348
Badoz-Lambling J. B 210
Baker B.R. B 254
Balli H. V 49
Barnard A.J.jr. B 60
Barthomeuf D. B 209
Bartos J. B 98
Baßler G.C. B 59, 291
Battersby A.R. V 313
Batzer H. 129
Bauer K.H. B 98
Baumgartner A. 488; V 503
Beaumont M. B 209
Behrman E.J. B 60
Benoit H. B 98
Benson F.R. B 207
Bentley F.F. B 511
Bergmann K. 128
Bergner K.-G. B 208, 391
Bernard W. B 97
Berthier G. 385
Berti, B 509
Besmer P. V 494
Bethell D. B 258
Beychok S. B 98
Beyer H. 86
Beyermann H.C. B 62
Beyrich T. B 98
Biedermann R. V 438
Biemann K. B 256
Bikales N.M. B 349, 511
Binder R. V 498
Bingel W.A. B 258
Blanquet P. B 98
Blaser K. 193
Bloch O. B 210
Bockris J.D.M. B 257
Boettcher B. V 146
Bohlmann F. B 258
Boit H.G. B 62
Bottari, B 509
Boustany K.S. 338
Bovey F.A. B 349
Bozzato G. V 497
Braekman J.C. 88
Brandenberger H. 449
Brandrup J. B 381
Bréant M. B 210
Breitenbach J.W. 157
Bressan G. B 511
Brewster J.H. B 255
Bruce I.T. V 314
Brügel W. B 383
Brunner B. 245; V 496
Buchholz-Meisenheimer Hertha, B 406
Buchta E. 194, 284, 343, 433
Buenzli-Trepp U. V 494
Bussière P. B 209

C

Caillat R. B 510
Calderazzo, B 405
Calderazzo F. V 317
Casadeval A. B 349
Caserio M.C. B 207
Cauquis J. B 210
Cava M.P. B 60
Černicki B.K. 436
Charlesby A. 153
Charlot G. B 210
Chaudron G. B 61
Chinchwadkar C.A. 89
Chiovini J. V 497
Chrétien A. B 324
Christ C.L. B 324
Chu B. B 255
Class E. 189
Claudel B. B 209
Coetzee J.F. B 60
Cohen S.G. B 60
Comar D. B 98
Conn E.E. B 210
Cordes E.H. B 60
Corey E.J. B 508
Corradini P. B 510
Cosandey M. V 500
Crabbe P. B 255
Crescenzi V. B 511
Criegee R. 392
Cross, B 509
Crutchfield M.M. B 381
Curry A. B 210
Cvetanovic R.J. B 257

D

Dahn H. N 444
Dal Cortivo L.A. B 210
Das K.G. 89
Daudel R. B 256
Dawson, B 98
Debye P.J.W. B 255
Della M. B 210
Demmler K. 128
Dersch F. 353
Destouches J.-L. B 256
Devittori M. V 441
Dewar M.J.S. V 48
Diemair W. B 60, 208, 381
Dittmann W. 213
Donahue J. B 382
Dub M. B 406
Dulakas H. 487; V 503
Dungan C.H. B 381
Dünkelberg E.A. M 252
Dunn, B 407
Dürsteler-Meier A. V 498
Dybkaer R. B 255

E

Eberbach W. V 502
Ebnöther A. V 493
Edsall J.T. B 382
Edwards J.O. B 60
Eggert J. C 147
Eichenberger W. 48
Eigen M. V 310
Elderfield R.C. B 207
Elderfield R.S. B 207
Eley D.D. B 257
Elias H.-G. 101
Eliel E.L. 201; B 255
Elliott A. B 98
Elston J. B 510
Elving P.J. B 99, 292, 512
Emmons W.D. B 508
Engell H.-J. V 284
Englander S.W. B 98
Ercoli, B 405

Erdtmann H. B 256
Erlenmeyer H. 189, 434
Ettre L.S. B 291

F

Falbe J. B 259
Fallab S. 92
Farber E. B 210
Farina M. B 511
Farkas L. B 258
Fasman G.D. B 98
Feitknecht W. B 210
Feldstein M. B 210
Fessenden, B 61
Fiat A.-M. 139
Fisch W. 226
Fischer E. 438
Fischer H.P. 340
Fieser L. B 98
Fieser Mary, B 98
Flaschka H.A. B 60
Fleming I. B 509
Fleury R. 43
Flierl C. 434
Floß H.G. B 209
Flurry R.L.jr. B 446
Fodor, B 509
Foerst W. B 208, 257, 258, 406
Forney R.B. B 210
Fraenkel-Conrat H. B 257
Fraissard J. B 209
Freeman H.C. B 382
Freund L. B 98
Frey K. 160
Fricker A. V 438
Fringeli W. 189
Fromherz H. B 510
Fuchs O. 241
Funke W. 111
Furuya, B 509

G

Gál S. 409; B 255
Gaoni Y. B 258
Garrels R.M. B 324
Gäumann T. 482; V 500
Gauthier J.-A. B 98, 350
Gaylord N.G. B 349, 511
Gerber R. V 440
Gerischer H. 65
Gerlach H. V 493
Germain J.E. B 209
Gerson F. 293; B 257
Geske D.H. B 60
Ghirardi C. 338
Gilbert B.C. B 59
Giovannini E. C 53
Giovanoli R. 186
Gisiger L. V 438
Glieman G. B 59
Gnehm R. 46
Gold V. B 59, 60, 258
Goodman M. B 255
Gordon M. B 259
Gottlieb D. B 407
Govindachari T.R. V 495
Graddon D.P. B 382
Graßmann P. B 208
Gratzer W.B. B 98
Grauer R. 193
Gravelle P.C. B 209
Gray H.B. B 257
Grießbach R. B 350
Grießer R. 92
Grisebach H. V 312
Grob E.C. 48, 245; V 496
Gröninger K.G. V 439
Grünewald H. B 257, 258
Guilbault G.G. B 258
Gunten H.R. von, V 503
Gut G. 310, 430
Guyer P. 43, 46
Guyot A. B 209
Gyenes I. B 348

H

Haefliger W. V 285
Haerdi W. 488: V 503
Haight G.P. B 257
Hair M.L. B 209
Hajos A. B 151
Hamer J. B 259
Hammett L.P. B 406
Hanson, B 509
Harborne, B 509
Hardy, B 509
Harger R.N. B 210
Harrick N.J. B 99
Hecht F. B 384
Hecht H.G. B 60
Heck, B 405
Heftmann E. B 99
Heidel K. 213
Heimann W. B 208, 381
Heinze D. 122
Heiß R. B 510
Hellmann H. V 50
Hellwinkel D. 491
Hering R. B 350
Hermann A. B 258
Hesse G. B 292
Hesse M. B 407
Hetzheim Annemarie, 86
Heusinger H. 277
Hilton C.L. B 210, 380
Hine J.B. B 406
Hirsch J.A. B 255
Hirschfelder J.O. B 349
Hoare D.E. B 151
Hocart R. B 208
Hoffmann R.W. B 99
Hoffmann-Ostenhof O. B 256
Hofmann W. 226; V 497
Hollander J.M. B 99
Hollenstein H. V 498
Holzrichter H. 140, 247, 307
Honeck H. 86
Hoogzand, B 405
Hootele C. 246
Horiuti J. B 257
Hübel, B 405
Hubmann-Ballabey B. V 440
Hulstkamp J. V 440
Huneck, B 509
Hünig S. 33

I

Ibl N. 368
Illuminati, B 98
Imelitz B. B 209
Immergut E.H. B 381
Isler O. B 208

J

Jacot-Guillarmod A. 338
James, B 509
Jänchen D. 64
Janot M.M. B 291
Jellinek J.S. B 382
Jen Tsi Yang, B 98
Jenny W. 140, 143, 247, 249, 307
Johnson J.F. B 511
Johnson S.L. B 59
Johnston D.B.R. 86
Jollès P. 139
Jones F. B 210
Jordan D.G. B 383
Jørgensen K. B 255

K

Kaisin M. 88
Kämmerer K. B 509
Kaplan E. 340
Katritzky A.R. B 207
Kaupp G. V 502
Kelemen J. V 48
Kennedy J.P.jr. V 143
Keppler H.-G. V 145
Kern R. B 208
Kern W. B 509
Ketley A.D. B 510
Kiermeier F. B 208, 381
Kindl H. B 256
King A. B 510
Kirby G.W. V 314
Kirchmaier O. B 207
Kirchner J.G. B 257
Kirk, B 62, 99, 348, 511
Kirschner K. V 310
Kirsten W. B 61, 151
Kling H. B 259
Klotz I.M. B 324
Knight, B 509
Kocheshkov K.A. B 98, 446
Kohnstam G. B 59
Kolditz L. B 97, 256
Kolthoff I.M. B 99, 292, 512
Korte F. V 399
Kosower E.M. B 406
Kováts E.sz. 459
Krans M. B 257
Krässig H. 234
Krauch H. B 209
Krawczynski S.J.B. B 407
Kröniger A. 284, 340, 343, 433
Kuksis, B 98
Kulkarni P.S. 89
Kummer W.A. V 499
Kunz W. B 209

L

Lafitte M. B 209
Lagowski J.M. B 207
Lambooy J.P. B 207
Lands W.E.M. B 406
Lederer C.M. B 99
Le Noble, B 99
Letscher J.H. B 381
Lewis O.G. B 381
Liardon R. V 501
Lím D. 239
Linde H.van de, B 62
Lindenmann W. 310
Liquori A.M. B 511
Little L.H. B 209
Livingood J.-J. B 99
Liwschitz Y. B 509
Lodding W. B 256
Löffler H.P. V 146
Long J.S. B 383
Lonsdale Kathleen, B 511
Ludwig G. B 406
Lundquist F. B 210
Lüthi M. M 56, 346
Luzzati V. B 98

M

Maassen van den Brink W. B 62
MacIver D.S. B 257
Maehly A.C. B 210
Magee R.J. B 349
Mahan B.H. B 381
Makarova L.G. B 446
Malangeau P. B 98, 350
Mannering G.J. B 210
Manske R.H.F. B 62, 100, 350
Marinetti G.V. B 97
Mark H.F. B 349, 511
Mark V. B 381
Marsh R.E. B 382
Martin E.P. 194
Martin R.H. 88
Martin T. V 146
Martin W. V 146, 147
Massiot H. B 61
Mathieu M.V. B 209
Mattiello J.J. B 383
Mayer-Kaupp H. B 255
Mazille H. B 210
Mazliak, B 509
McKenzie H.A. B 382
McMeekin, B 382

Mechoulam R. B 258
Meerkamper B. V 144
Mehta A.C. B 207
Merk W. 194
Michel A. B 61
Milner G.W.C. B 349
Mislow K. B 255
Mitchell E. B 207
Mitchell M.J. B 60
Miyazawa T. B 98, 511
Moenke H. B 255
Moenke-Blankenburg L. B 255
Moesta H. B 446
Mohler H. B 210
Möhler K. V 440
Moll H. B 98; V 494
Mondange H. B 61
Monnier D. 488; V 440, 503
Monnier G. B 210
Moore J.A. B 207
Moos C. B 509
Morrison G.A. B 259
Mourgues L. de, B 209
Muller Linda Lee, B 259
Mutschke U. B 210
Myers R.R. B 383

N

Naccache C. B 209
Nakamura T. B 257
Natta, B 405
Navelier P. B 98
Nesmeyanov A.N. B 98, 446
Neuenschwander M. 492
Neuenschwander P. 340
Neumann W.P. B 63
Ngarajan K. V 495
Nichols, B 509
Niederhauser A. 492
Niklaus P. V 493
Noll W. B 381
Nomura J. 143
Norin T. B 256
Norman R.O.C. B 59

O

Oberzill W. B 207
Ochiai E. B 63
O'Ferrall R.A.M. B 59
Olah G.A. B 258, 259, 406
Olaj O.F. 157
Othmer, B 62, 99, 348, 511

P

Paioni R. 143, 249
Pallos L. B 258
Palmer M.H. B 210
Parker A.J. B 59
Parker R.H. B 258
Pascal P. B 61, 510, 511
Pataki G. B 510
Patchett A.A. 86
Patel S. 242
Pattee H.H. B 511
Patterson D. B 210
Pecher J. 88, 246
Perlman I. B 99
Perry E.S. B 257
Pesaro M. V 497
Petrzilka T. V 285
Pfander H. 245; V 496
Philippe J. B 291
Phillips G. B 349
Pines H. B 257
Pino P. B 405
Pioda Lavinia A.R. 191
Pires R. V 440
Pitet G. B 98
Pohloudek-Fabini R. B 98
Poland D. B 98
Poole C.P.jr. B 257
Porret D. 242
Porter G. B 61
Porter R.S. B 511
Postel W. B 60
Prabucki A.L. V 438
Prescott, B 407
Pribilla O. B 210
Prigogine I. B 349
Prinzbach H. V 502
Purnell J.H. B 512

R

Raban M. B 255
Racky W. 377
Rajappa S. V 495
Ramanathan S. 242
Rao C.N.R. B 256
Reblin H. 230
Rehling C.J. B 210
Rehm H.-J. B 407
Reich H.U. 43, 46
Reinhold L. B 509
Renner A. 219
Rétey J. V 318
Reutov O.A. B 446
Ribeaud M. V 499
Rice S. B 349
Richards F.M. B 382
Richards J.W. B 291
Rinke H. 164
Ritter J.W. B 258
Rivlin J. 242
Roberts, B 98
Roberts J.D. B 207
Robertson R.E. B 60
Robin J. B 210
Robins R.K. B 207
Romo de Vivar A. B 258
Romo J. B 258
Ronser, B 97
Rosenthal, B 405
Roth M. V 440
Röttele H. V 146
Rottenberg M. V 497
Rozek Adele L. B 511
Rüchardt C. V 504
Ruffy J. C 203
Russel G. B 257
Rylander P.N. B 211

S

Saludjian P. B 98
Samuelson T. 242
Sandell E.B. B 99, 512
Sauer J. V 145
Scheraga H.A. B 98
Schetty G. V 51
Schicht H.H. B 208
Schieß P. 484; V 503
Schildknecht C.E. 261
Schläpfer H.L. B 59
Schlatter C. V 498
Schleyer, B 258
Schlögl K. B 255
Schmid H. V 312, 498
Schmid R. 226
Schmieder K. 128
Schmitz E. B 151
Schneider F. B 209
Schofield K. B 349
Schormüller J. B 208, 381
Schrader B. V 343
Schröder G. V 146
Schudel P. V 497
Schulze W. B 324
Schürch A. V 438
Schütte H.R. B 61
Schütz G. B 208
Scott A.I. V 310
Seaborg G.I. B 99
Seel F. 79
Sela M. B 98
Sengar C.B.S. 399
Shaw P.D. B 407
Sheverdina N.I. B 98
Shooter E.M. V 143
Shriner R.L. B 98
Shulman S. B 509
Siegrist R. 482; V 500
Sigel H. 434
Sikenmeier C. V 285
Silman H.I. B 98
Silverstein R.M. B 59, 291
Simon H. B 209
Simon W. 191
Simmons H.E. B 60
Singer S.J. B 382
Singh S.S. 399
Smithson L.D. B 511
Snatzke G. V 93
Snell F.M. B 509
Snelle F.D. B 210, 380
Snyder L.R. B 510
Souci S.W. B 208, 381
Spach G. B 98
Spencer R.P. B 509
Srinivasan S. B 257
Stabenow J. V 145
Stahl E. B 61
Stamm O.A. 242
Standen A. B 62, 99, 348, 511
Stanovnik B. 142
Staudinger H. B 509
Steiner W. B 406
Stevens G. B 259
Stoll A.P. V 493
Stolman A. B 210
Strahlmann B. V 439
Strecke W. B 61
Streitwieser A. B 60, 98
Strominger J.L. B 407
Stroß F.H. B 292
Studer M.C. V 500
Stumm W. 325
Stumm-Zollinger E. 325
Stumpf P.K. B 210
Süeß R. V 493
Suter C. 484; V 503
Sutherland J.K. B 258
Švob A.J. 436
Swan G.A. B 100
Sweely, B 98

T

Tacussel J. B 210
Taft R.W. B 60, 98
Takeshita T. B 257
Tamm C. V 315
Tanabe K. B 257
Tanner K. 184
Taylor R. 1
Taylor W.I. B 100
Teichner S.J. B 209
Timmins R.S. B 348
Tirions G. 88
Tišler M. 142
Tissières A. V 202
Tölg G. B 255
Toromanoff E. B 255
Trambouze Y. B 209
Treibs W. 469; V 493
Trémillon B. V 344
Trewaves, B 509
Troxler F. V 493
Trummer Verena, V 497
Tschesche R. B 256
Turner A.B. B 257
Tzebiatowski W. B 97

U

Ullrich H. B 255
Urion E. B 98

V

Vance, B 98
Van Wazer J.R. B 381
Varon S. V 143
Viscontini M. V 51
Voge H.H. B 257

Vogel E. 21
Vogell W. B 509
Vogler K. V 494
Vogtmann H. V 438

W

Wada A. B 98
Wagner-Jauregg T. 437
Waksmunski F.S. 86
Waldschmidt-Leitz E. B 207, 259
Warren F.L. B 257
Weale K.E. B 61
Weder E. B 208
Wehrli H. V 498
Weißberger A. B 257
Weisz P.B. B 257
Wender I. B 405
Weßlau H. V 145
Wiberg K.B. B 406
Widmer F. 219; B 208
Wieland T. 377; B 259, 510
Wild U.P. 477; V 499, 500
Williams D.H. B 509
Windholz T.B. 86
Windisch S. B 407
Wipf H.-K. 191
Wirth M. 430
Wittwer C. V 495
Wolf K.A. B 381
Wolff E. 33
Wolff J.P. B 98
Woodbrey J.C. B 511
Wroblowa H. B 257
Wyler H. V 497
Wystrach V.P. B 207
Wyttenbach A. 487; V 503

Z

Zanetti G. V 494
Zechmeister L. B 256, 258
Zeeh B. B 509
Zehender F. 284; V 93
Zirngibl L. 437
Zlatkis A. B 291
Zollinger H. 9, 242
Zuman, B 98
Zuman P. B 59

Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Abfälle, Radioaktive –, B 407
Aebi F. C 505
Absorptionsanalyse, Empfindlichkeitssteigerung der atomaren – mittels flammenloser Atomisierung, 449
Abwässer der Landwirtschaft und landwirtschaftlicher Verarbeitungsbetriebe, N 148
Abwasserbiologischer Herbstkurs 1968, in München, 7. bis 11. Oktober, N 148
– Frühjahrskurs, 3. bis 7. März 1969, N 402
Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer –, V 92, 284
Abwasserkonferenz; 4. Internationale –, in Prag, 2. bis 6. September 1968, N 345
Abwasserreinigungsanlage Hätterenwald SG, V 284
Acetaldehyd, Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von – in flüssiger Phase, 425
Acetaldehyd, Kristallspektren von –, V 498
Acetone; (4-Phenyl-2-Thiazolyl) – and its Enamines: Synthesis and NMR-Spectra, V 495
Acharya H.K. 399
Achema 1967 (15. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni, M 56
acide sulfurique concentré, Etude spectrophotométrique des solutions très dilués de chromate dans l'–, V 503
Addition von Maleinimiden an Azine, 436
Adhesion, Photoreproduction Process Based on Photopolymer –, V 144
Adsorption Chromatography, Principles of –, B 510
Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 6, B 512
Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 17, B 257
Advances in Chemical Physics, Vol. 12, B 349
Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 5, B 59
Advances in Protein Chemistry, Vol. 22, B 382
Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, N 148, 402, 505
Agglomeration von Polymerisatlatices, Untersuchung über die –, V 145
Air Forces Office of Scientific Research (USA), V 202
Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, N 251
aktivierungsanalytische Bestimmung; Die instrumentelle – von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
Al; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von –, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
Alazawe S. 469
Albert-Ludwig-Universität, Freiburg im Breisgau, Medizinische Fakultät, C 344
alcoliche, Determinazione dei fuseloli nelle bevande – e nei spirituosi, V 441
Allgemeine und physikalische Chemie, Band II, B 324
Alkaloide, Indol- – in Tabellen, B 407
Alkaloids; The –, Vol. IX, B 62, 100; Vol. X, B 350
Alkaloids, Biogenetic-Type Synthesis of Indole –, V 311
Alkaloids, Biosynthesis of Some Amaryllidaceae –, V 314
Alkaloids, Biosynthesis of the Indole –, V 313
alkaloids, Indole –, 87
Alkaloids, Indole –, 245
Alkaloids, An Introduction to the –, B 100
Alkohol und Alkoholismus; 28. Internationaler Kongreß über –, Washington, C 441
Alkylcyclohexanes, Formation of – in the Radiolysis of Cyclohexane, V 500
alkylsubstituierten Heterozyklen, Die katalytische Reaktion von – mit NO, 437
allosterischer Effektoren, Über die Spezifizität – bei der trypsinkatalysierten Esterhydrolyse, V 497
allosterischen Enzymsteuerung, Kinetik der –, V 310
Alpha AG, Nidau, V 93
Alvarez L. C 442
Amaryllidaceae Alkaloids, Biosynthesis of Some –, V 314
American Chemical Society, V 202
American Council of Learned Societies, N 251
Amine Oxides, Aromatic –, B 63
Amino Acid and Peptide Chemistry, Techniques of Thin-Layer Chromatography in –, B 510
Amino Acids, Poly-α- –, B 98
2-Amino Pyridine, Infrared Spectra of – and its Addition Compounds with Certain Inorganic Halides, 397
Aminosäuren, Hochreine –, 448
γ-Aminsosäuren; Über hochreaktive Carboniumionen, die Desaminierung-Fragmentierung von –, V 494
13-Aminosteroids; Synthesis of 19-Norsteroids: –, 84
Ammann F. C 250
Ammann-Brass H. N 204, 250
Amstutz E. N 442
Analyse, Anleitung zur organischen qualitativen –, B 509
Analyse; Methoden der – in der Chemie, B 292
Analyse, Die organische – unter besonderer Berücksichtigung der Arzneistoffe, B 98
Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical –, Vol. 5, B 380

Analysis, Gas Effluent –, B 256
Analysis of High-Purity Materials, B 381
Analysis, Lipid Chromatographic –, B 97
Analytica, in München, 29. April bis 2. Mai 1968, N 54
Analytical Chemistry; Chelates in –, Vol. 1, B 60
Analytical Chemistry, Coulometry in –, B 349
Analytical Chemistry and Instrumentation; Advances in –, B 512
Analytical Chemistry; Treatise on –, Part III, Vol. I: Analytical Chemistry in Industry, B 292; Treatise on –, Vol. 7, B 99; Vol. 8, Part 1, B 512
Analytik, Mikrobiologische –, B 207
analytique organique; Mises au point de chimie –, pharmaceutique et bromatologique, 16e série, B 98; 17e série, B 350
analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 203; M 56, 346; N 54; V 438
Analytische Konferenz, in Warschau, 10. bis 15. September 1968, N 94
Anders E. N 344; V 493
Andrew S.M. M 321
angeregten Elektronenzuständen, Kinetische Studien an –, V 499
Angiotensin, C 441
Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, B 509
Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band XI, B 255
Annulene, Neuere Untersuchungen über –, V 146
Anorganikum, B 256
anorganischen Chemie, Lehrbuch der –, B 97
Antibiotics, Band I: Mechanism of Action, Band II: Biosynthesis, B 407
Antibiotika, Zur Biosynthese der Sesquiterpenester- –, V 315
Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität; Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit Valinomycin, einem –, 189
Antimony and Bismuth; Compounds of Arsenic, –, B 406
Anwendungen von Isotopen in der Organischen Chemie und Biochemie, Band I, B 209
Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten, V 500
Application of Plasma to Chemical Processing, The –, B 348
Applied Quantum Chemistry Series, B 446
Appretur der Textilien, B 97
Araldit-Gieß- und Laminierharze, 164
Arbeits- und Brandschutz in der chemischen Industrie; Internationale Tagung, in Leipzig, Oktober 1968, N 148
argent; Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de '–, 487; V 503
Arigoni D. V 315, 318
Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Institut für Organische Chemie, 86
Arnet F. N 345
L'aromagramme; image de l'arome, V 440
Aromaten, Beitrag zur Kenntnis der Sulfonierung von – mit Schwefeltrioxid, 40
Aromatic Amine Oxides, B 63
Aromatic Compounds, SCF-MO Calculations on –, V 48
Aromatic Systems, Substitution Reactions in –, 1
Aromatische 10- und 14 π-Elektronensysteme, 21
aromatischer Radikalionen; Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand –, B 257
aromatischer Radikal-Ionen, Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie –, 293
Arsenic, Antimony and Bismuth; Compounds of –, B 406
Arzneistoffe, Die organische Analyse unter besonderer Berücksichtigung der –, B 98
Asinger F. N 320
Äthanolaminen, Beitrag zur katalytischen Cycloaminierung von –, 43
Atomenergie, Eidgenössische Kommission für –, C 250
Atomenergie, IV. Genfer Konferenz über die friedliche Verwendung der –, N 289
Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, C 250; M 321, 346; N 54, 205, 506
Atomenergiegesellschaft, Europäische –, C 250
Atomenergie-Organisation, Internationale –, C 377
Atomic Absorption Spectroscopy Abstracts, N 506
Atomisierung, Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser –, 449
Australische Akademie der Wissenschaften, N 95
Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, M 321, 346; N 54
Automation und Datenverarbeitung in der klinischen Chemie, M 320
Azasteroide, Synthesen einiger neuer –, 141
Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie, Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels –, 141
Azine, Addition von Maleinimiden an–, 436
Azochemie, Gelöste und ungelöste Probleme der –, 9
Azofarbstoff-Chrom- und Kobaltkomplexen, Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen –, V 51
Azofarbstoffkomplexen, Über die Wertigkeit des Kobalts in –, V 495
Azpentalene und deren Reaktionen, 467; V 493

B

Bachofen H. V 92
Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, 39, 122, 285, 343; N 54, 378; V 145
Basic Principles of Chemistry, B 257
Basic Principles of Organic Chemistry, B 207
Basler Chemische Gesellschaft, 392, 504; N 54, 94, 204, 250, 288, 402, 442, 505; V 49, 50, 145, 146, 285, 399
Battelle Institute, Genève, N 94, 204, 443
Batzer H. 225
Baumgartner E. C 344
Bayer AG, Farbenfabriken, Werk Dormagen, M 321
– Leverkusen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, 164
Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München, N 148, 402
Begründung der Elektrochemie, Die – und Entdeckung der ultravioletten Strahlen, B 258
Bell AG, Maschinenfabrik, Kriens, V 93
Belser W. E. C 377
Marcel-Benoist-Preis 1967 für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 441
Benson S.W. N 345
Benzaldazin, Strukturermittlung der Addukte aus – und N-Butylmaleinimid, 436
Benzol–Brombenzol-Gemischen, Die Radiolyse von –, 480; V 500
Benzylestern; Peptidsynthese mit farbigen, am Ionenaustauscher fixierbaren –, 375
Berechnung des Mikrowellenspektrums von Nitroacetonitril, Aufstellung eines Modells für die –, V 499
Berg W.F. C 147; N 148
Bernardini G. N 443
Bernardo M. I. V 503
Bernauer K. N 250
Berner Chemische Gesellschaft, 65, 184, 261, 325, 503; N 54, 250, 288, 402, 442, 505; V 51, 202, 284
Berthier G. N 54
Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen; Die instrumentelle aktivierungsanalytische –, 484; V 503
Bestimmung der Isotopenverteilung in markierten Verbindungen, B 209
Bestimmung von Konservierungsstoffen in Lebensmitteln, Nachweis und –, B 60
Bestimmung und Vorkommen von 2,3-Dihydroxy-2-methylbuttersäure in Wein, V 440
Bestrahlung, Gesetzgebung betreffend Lebensmittel- –, V 440
Betriebsüberwachung, B 406
beweglichen Systemen; Konformationsanalyse in –, Methodik und Resultate, V 201
Bhramaramba, 469
Bibliographie über Dünnschicht-Chromatographie, Kumulative –, 64

Bierens de Haan J. M 320
Bildung von Fluorophosphaten, Zur heterogenen Katalyse der –, 186
Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid, Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die –, 302
Bildungsmechanismen, Synthese und – vernetzter Polymerer, 111
Bindung, Chemische – und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen, 469; V 498
Biochemical Preparations, Vol. 12, B 406
Biochemical Reactions, Energy Changes in –, B 324
Biochemie; Anwendungen von Isotopen in der Organischen Chemie und –, Band I, B 209
Biochemie, Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und –, B 61
Biochemische Gesellschaft, Spanische –, N 506
Biochemische Vereinigung Bern, V 142, 316
Biochemistry, Outlines of –, B 210
Biogenetic-Type Synthesis of Some Natural Products, V 310
Biological Macromolecules Series, Vol. 1, B 98
biologischen Systems, Bausteine und Organisation des –, B 509
Biophysikalische Grundlagen von Struktur und Funktion, Band I: Bausteine und Organisation des biologischen Systems, B 509
Biosynthese der Iridoide, V 312
Biosynthese des Käferinhaltsstoffes Cantharidin, Zur –, V 498
Biosynthese in pflanzlichen Chromatophoren, V 312
Biosynthese der Sesquiterpenester-Antibiotika, V 315
Biosynthese verzweigtkettiger Zucker, V 312
Biosynthese zyklischer Terpene, Zur –, V 315
Biosynthesis, B 407
Biosynthesis of Some Amaryllidaceae Alkaloids, V 314
Biosynthesis of the Indole Alkaloids, V 313
Biotest-Serum-Institut, Frankfurt am Main, M 321
Bisamiden, Kupferkomplexe von –, 90
Bismuth; Compounds of Arsenic, Antimony and –, B 406
C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Tutzing (Deutschland), M 320
Boehm H. P. N 402
Boer T. J. de, N 148
Böhlen B. M 321
Bohny + Quain, Basel, 212
Bonding in Organic Molecules, Molecular Orbital Theories of –, B 446
Borel J. P. C 148
Bourne J. R. C 148; N 505
Bovay E. M 320
Brandeis University, Waltham (Mass.), Department of Biochemistry, C 402
Brandenberger H. M 320
Brennstoffzellen; 3. Internationale Tagung über –, in Brüssel, 16. bis 20. Juni 1969, N 443
Bretscher H. M 320
Bretscher H. U. V 93
Brinkmann D. C 402
British Chemical Plant Manufacturers Association, N 403
bromatologique; Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et –, 16e série, B 98; 17e série, B 350
Brombenzol, Die Radiolyse von Benzol – -Gemischen, 480; V 500
Bromidionen, Der Einfluß von Chlorid- und – auf die Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid, 302
Brönnimann M. C 344; M 321
Brooks-Durchflußregler, 212
Brown G. H. N 251
AG Brown, Boveri & Cie, Baden, M 321
Brunisholz G. N 443
Brüsseler Messe; 41. Internationale –, vom 20. April bis 1. Mai 1968, N 94
– 1970, N 505
Bücherbesprechungen, B 59, 97, 151, 207, 254, 291, 324, 348, 380, 405, 446, 508
Bücherrezensenten:
Ammann H. 209, 407
Anderegg G. 61, 350
Arm H. 255, 292, 350, 510, 512
Bareiss R. 381
Bauder A. 258
Baumgartner E. 60, 208, 382
Boschetti A. 509
Brandenberger H. 210
Brenner M. 258
Brochon R. 98
Büti Gyula, 446
Cardinaux F. 258, 510
Christen H. R. 151, 384, 406
Clerc J. T. 99, 256, 512
Clerc T. 292, 511
Dahn H. 61, 209
Elias H.-G. 98, 381, 511
Ernst R. R. 381
Ettlinger L. 407
Fallab S. 97, 210, 256
Gäumann T. 62, 208, 256
Grütter W. F. 62
Gunten H. R. von 384, 407
Gut G. 257
Guyer P. 61
Hofmann A. 259
Hopff H. 62, 99, 100, 349, 511
Huber K. 324, 349
Hügi T. 255
Hügli F. 63, 446
Jaunin R. 349
Keller R. 348
Lauber E. 255
Lerch P. 99
Loeliger H. 258
Louis R. 207
Ludi A. 59, 209
Maier L. 63
Marincek B. 258
Marxer A. 62, 207, 209, 211, 349
Mohler H. 255
Monnier D. 208, 209, 210, 211, 348, 350, 380, 381, 510, 512
Mühlemann H. 382
Müller F. 259
Müller J. M. 62, 100, 350
Neuenschwander M. 60, 151, 259, 509
Nitschmann Hs. 207, 382
Nowacki W. 511
Oesterle K. M. 383
Pascual C. 59, 60
Pretsch E. 383
Rey E. 61, 258
Richarz W. 256
Richarz W. H. 384
Riedwyl H. 291
Sahli M. 255, 510
Schaltegger H. 209, 509
Schindler O. 207, 255, 406
Schneider C. H. 63
Schwarzenbach G. 383
Seiler P. 258
Semenza G. 211, 254, 324
Simon W. 349
Solms J. 510
Stumm W. 324
Tamm C. 207, 257, 259, 407
Tüller N. 98
Völlmin J. 291, 292
Zahler P. 98
Zeiss H. H. 98, 405, 406, 446
Bücher, Weitere eingegegangene –, 63, 100, 151, 211, 259, 292, 324, 350, 384, 407, 446, 512
Büchi J. N 204
Bukowiecki A. C 53; N 442
Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe, Institut für Chemie und Technologie, V 438
Bundesstelle für Wissenschaft und Forschung, N 506
Burghoff H. N 505
Burri G. 186
Büttner H. M 320
N-Butylmaleinimid, Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und –, 436

C

Ca; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, –, Na, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
Cadmium, The Organic Compounds of Zinc and –, B 98
Calderazzo F. N 250
Camag, Muttenz, 64

Cantharidin, Zur Biosynthese des Käferinhaltsstoffes –, V 498
Carbonium Ions, B 258
Carboniumionen; Über hochreaktive –, die Desaminierung-Fragmentierung von γ-Aminosäuren, V 494
Carbonyls; Organic Synthesis *via* Metal –, Vol. 1, B 405
carbozyklisches System mit 50 Ringgliedern [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan, Ein –, 142
Carotinoiden, Neuere Ergebnisse bei säurekatalysierten Reaktionen an Monohydroxi- –, V 496
Carotinoiden, Die Reaktionsprodukte der säurekatalytischen Umsetzung von Dihydroxi- –, V 496
$\varkappa$-casein, Contribution to the study of the linkage between the peptide and sugar moieties in cow's –, 137
catalyse au laboratoire et dans l'industrie, La –, B 209
Catalysis and Related Subjects; Advances in –, Vol. 17, B 257
Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, B 211
CEBÉDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), N 505
Cellulose, Beitrag zur Konstitutionsaufklärung vernetzter –, 242
Cellulose, Reversible Vernetzung von – als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften, 230
Cellulosefabrik Attisholz, C 250, 344
Cellulosefasern, Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter –, 234
Cementwerke Vigier AG, Reuchenette, M 322
Centre anticancéreux romand, C 53
Centre de Biophysique Moléculaire, Orléans, N 402
Centre d'Etude Nucléaire de Saclay, Gif-sur-Yvette (France), N 378
Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette (France), N 250
Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay (France), N 94
Chambre of Mines of South Africa, N 205
CHARDONNENS L. C 52
Chelatbildende Ionenaustauscher, B 350
Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 1, B 60
Chemical Analysis; Encyclopedia of Industrial –, Vol. 4, B 211; Vol. 5, B 380
Chemical Engineering, Institution of –, N 95, 345
Chemical Engineering, Trends in –, 368
Chemical Industry; Society of –, London, N 54
Chemical Metallurgy, An Introduction to –, B 258
Chemical Physics; Advances in –, Vol. 12, B 349
Chemical Process Development, Part I, B 383
Chemical Processing, The Application of Plasmas to –, B 348
Chemical Reactions at High Pressures, B 61
Chemical Sensitization of Photographic Silver Halide Emulsions, The Mechanism of –, 353
Chemical Society, London, N 403, 506
Chemical Technology; Encyclopedia of –, Vol. 12, B 62; Vol. 13, B 99; Vol. 14, B 348; Vol. 15, B 511
Chemical Toxicology, Progress in –, Vol. 3, B 210
Chemie der Eiweißkörper, B 207
Chemie: Gesetze, Formeln, Übersichten, B 406
Chemie, Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen, B 384
Chemie organischer Naturstoffe; Fortschritte der –, Band 24, B 256; Band 25, B 258
Chemie der Ozonide, Neues aus der –, 392
Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 12, B 381
Chemie und Technologie der Silicone, B 381
Chemie-Dissertationen 1967, 285
Chemiefaser Lenzing AG, Lenzing (Österreich), 234
Chemiefasertagung; 7. Internationale –, in Wien, 25. bis 27. Juni 1968, N 251
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation –, M 346; N 54, 55, 95, 148, 378, 403, 443
Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der –, C 203; M 56; N 344
Chemiker, Gesellschaft Deutscher –, N 54, 204, 251, 319
Chemiker HTL, Vereinigung diplomierter –, M 321, 346
Chemische Bindung und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen, 469; V 498
Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben, B 255
Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
Chemische Gesellschaft Basel, 392, 504; N 54, 94, 204, 250, 288, 402, 442, 505; V 49, 50, 145, 146, 285, 399
Chemische Gesellschaft Fribourg, 385, 391; N 54, 94, 288, 402, 442; V 51
Chemische Gesellschaft Zürich, 325, 385, 391; N 54, 94, 204, 250, 289, 402, 505; V 201, 317
chemische Industrie, Schweizerische –, 57, 95, 149, 205, 253, 289, 322, 346, 379, 404, 444, 507
Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, 59, 97, 150, 206, 254, 291, 324, 348, 380, 405, 446, 508; C 148, 319; M 320, 346; N 378
chemische Konstitution; Kernresonanz-Spektrum und –, Band 1, B 383
Chemische Kontrolle der menschlichen Umwelt; Symposium über –, in Johannesburg (Südafrika), Juli 1968, N 95
chemische Laboratoriumspraxis; Anleitungen für die –, B 255
Chemische Prozesse in natürlichen Gewässern, 325
Chemische Reaktionstechnik; 4. Europäisches Symposium –, in Brüssel, 9. bis 11. September 1968, N 148
Chemische Taschenbücher, Band 1, B 257; Band 2, B 258
Chemische Technik; Europäisches Treffen –, in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni 1967, M 56
Chemische Vorgänge während der Entstehung des Planetensystems, V 493
Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland), Forschungslaboratorien, 213; M 321, V 50
Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen, B 446
Chemistry, Basic Principles of –, B 257
Chemistry of Heterocyclic Compounds, An Introduction to the –, B 62
Chemistry; Technique of Organique –, Vol. XII, B 257
Chemistry, University –, B 381
CHERBULIEZ E. M 252
chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de –, 16e série, B 98; 17e série, B 350
chimie générale et de cristallochimie, Problèmes de –, B 208
chimie, Les méthodes statistiques en pharmacie et en –, B 291
Chimie minérale, Cours de –, B 209
Chimie minérale; Nouveau traité de –, tome VIII/1, B 61; tome XV/4, B 510; tome VIII/1, B 511
chimie organique, Cours de –, B 349
chimie organique, Problèmes théoriques d'interaction σ-π en –, 385
chiral markiertem Glycin, Stereochemische Untersuchungen mit –, V 494
CHISA (Internationaler Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparatebau und Automatisierung), 3. Kongreß, in Marienbad, 15. bis 20. September 1969, N 378
Chloramphenicol-Reihe, Synthesen in der –, V 494
Chlorid- und Bromidionen, Der Einfluß von – auf die Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid, 302
CHOISY E. N 251
CHOQUARD P. C 505
Chrom- und Kobaltkomplexen, Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff- –, V 51

chromate, Etude spectrophotométrique des solutions très diluées de – dans l'acide sulfurique concentré, V 503
Chromatographia, Internationale Zeitschrift für rasche Publikation von Arbeiten über Chromatographie und verwandte Techniken, N 378
Chromatographic Analysis, Lipid –, B 97
Chromatographic Science Series, Vol. 3, B 510
Chromatographie, Dünnschicht- –, B 61
Chromatographisches Praktikum, B 292
Chromatography, B 99
Chromatography, The Practice of Gas –, B 291
Chromatography, Principles of Adsorption –, B 510
Chromatography, Progress in Gas –, B 512
Chromatography, Techniques of Thin-Layer – in Amino Acid and Peptide Chemistry, B 510
Chromatography, Thin-Layer –, B 257
Chromatophoren, Biosynthese in pflanzlichen –, V 312
Chronik, C 52, 94, 147, 203, 250, 288, 319, 344, 377, 402, 441, 505
Ciba AG, Basel, 165, 242, C 94, 377; M 320, 346; N 442; V 495
Ciba AG, Basel, 100, 129, 140, 143, 152, 212, 219, 225, 226, 247, 249, 260, 292, 307, 352, 384, 408, 447
– Eidophor, N 204
– Farbstoffe und Musterkarten, 100, 152, 212, 260, 292, 352, 384, 408, 447
– Forschungslaboratorium, Farbstoffabteilung, 140, 143, 247, 249, 307
– Kunststoff-Departement, 219, 225, 226
– Kunststoff-Forschungslaboratorien, 129
Ciba-Photochemie AG, Marly (Fribourg), 305; N 289
Ciba Products Company, Burkburnett (Texas), N 289
Ciba Research Centre, Bombay (India), V 495
CID (Comité International des Dérivés Tensio-Actifs), N 319
CITCE (Internationales Komitee für Elektrochemische Thermodynamik und Kinetik), 19. Tagung, in Detroit, 22. bis 27. September 1968, N 204
Clensol S.A., Lutry, V 93
Clinical Chemistry, Quantities and Units in –, B 255
^{14}C-markierter chlorierter Kohlenwasserstoffe; Metabolismus – mit insektizider Wirkung, ein Beitrag zur Ökologischen Chemie, V 399
Coating (neue internationale Zeitschrift für chemische und technische Beschichtung, Druckfarbenchemie, Wachstechnologie, Schleif- und Poliermittel), N 443
Coatings; Treatise on –, Vol. 1, Part 1, B 383
CODATA (Committee on Data for Science and Technology); 1. Internationale –-Konferenz, in Arnoldshain (Taunus), 30. Juni bis 5. Juli 1968: Kritische Sichtung numerischer physikalischer und technischer Größen, N 55
Codex Alimentarius Europaeus, C 203
Collection Enseignement de la Chimie, B 349
Collection monographies de chimie minérale, B 324
Commission pour la science atomique, C 53
complexation dans les applications des résines échangeuses d'ions, Le rôle et l'utilisation de la –, V 344
Conformational Analysis; International Symposium –, in Brüssel, 8. bis 12. September 1969, N 95, 443
Conopharyngia jollyana, 19-Oxoconopharyngine from –, 245
Constants of Linear Homopolymers, Physical –, B 381
Co-ordination Chemistry, An Introduction to –, B 382
Copley-Medaille der britischen Royal Society, C 505
Cornell University, Ithaca (USA), B 255; C 148
Cornell University, New York, C 441
CORNFORTH J.W. V 318
Coulometry in Analytical Chemistry, B 349
Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment, N 403
Cours de Chimie minérale, B 209
Cours de chimie organique, B 349
cow's $\varkappa$-casein, Contribution to the study of the linkage between the peptide and sugar moieties in –, 137
CRIEGEE R. N 251, 288
cristallochimie, Problèmes de chimie générale et de –, B 208
Crolux, V 144
Crosslinking of Polymers by Radiation, 153
CRUICKSHANK J. N 320
Crystals; Molecular –: Their Transforms and Diffuse Scattering, B 511
Cu^{2+}-katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin, Zur –, 433
$Cu^{(II)}$-Komplexen, Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von – in Einkristallen, 469; V 498
Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva, N 94, 250, 402; V 317
1,2-Cycloaddition Reactions. The Formation of Three- and Four-Membered Heterocycles, B 259
Cycloalkynes, Dehydrobenzene and –, B 99
Cycloaminierung von Äthanolaminen, Beitrag zur katalytischen –, 43
Cyclobutadiene and Related Compounds, B 60
Cyclobutadiens, Synthese eines Push-Pull–, 491
Cyclodopa (Leukodopachrom), V 497
Cyclohexane, Formation of Alkylcyclohexanes in the Radiolysis of –, V 500
Czechoslovak Academy of Science, Prague, Institute of Macromolecular Chemistry, 239
CZEIJA K. M 322

D

DAHN H. N 344, 443
DALE HENRY, Sir, C 377
Ludwig-Darmstädter-Preis, C 53
Data, Interpretation of Technical –, B 291
Data Tables for Organic Compounds, NMR –, Vol. I, B 349
Datenverarbeitung in der klinischen Chemie, Automation und –, M 320
Deäthylenierungen, Metallorganische –, 338
DEBRUNNER H. C 377
Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.), N 55, 204, 377, 443
Dechema-Preis 1966 der Max-Buchner-Forschungsstiftung, C 53
Defence Science Laboratory, Chemistry Division, Delhi (India), 399
Degrémont S.A., Vevey, V 93
Dehydrobenzene and Cycloalkynes, B 99
Dehydrodianthrone, Zur Photochromie der –. PPP-Rechnungen, 473; V 500
Dehydrovoachalotine, a minor base from *Voacanga chalotiana* Pierre ex Stapf., 87
DELIUS H. V 202
Desaminierung-Fragmentierung von γ-Aminosäuren; Über hochreaktive Carboniumionen, die –, V 494
déshydrogenase, Mécanisme et stéréospécificité de la réaction de succinate –, V 318
Design of Active-Site-Directed Irreversible Enzyme Inhibitors, B 254
DESNUELLE P. N 320
Destillation; Internationales Symposium –, in Brighton (England), 8. bis 10. September 1969, N 95
DETEMPLE M. M 321
DETERMANN H. M 321
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 459
Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle an der Saale, N 289
Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum, N 505
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, N 345
– Hauptversammlung in Augsburg, 23. bis 26. Mai 1968, N 94
Deutscher Chemiker, Gesellschaft –, N 54, 204, 251, 319
Deutsche Chemische Gesellschaft; 100 Jahre –, in Berlin, 18. bis 23. September 1967, M 56

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, V 440
Deutsche Forschungsgemeinschaft, 194, 284, 343, 432
Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, Vortragstagung in Münster (Westfalen), 6. bis 11. Oktober 1968, N 319
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, N 204
Deutsche Gesellschaft für Photographie, C 147; N 251
Deutsche Glastechnische Gesellschaft, N 505
Deutsche Keramische Gesellschaft, N 505
Deutsche Messe- und Ausstellungs-AG, Hannover, N 55
Deutsche Mineralogische Gesellschaft; Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde, in Bern, 3. bis 5. Oktober 1968, N 377
Deutsche Naturforscher und Ärzte, 105. Versammlung in Heidelberg, 8. Oktober 1968, N 54
Deutsche Physikalische Gesellschaft, C 250, 441; N 505
Deutscher Ingenieurtag 1969, in Braunschweig, 12. bis 17. Mai, N 442
2,7-Diazapyren, 247
Diaziridine; Oxaziridine, -- Cyclische Diazoverbindungen, B 151
Diazoverbindungen; Oxaziridine, Diaziridine, Cyclische –, B 151
Dictionary of Scientific Biography, N 251
1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4′,4′,4″,4″,9,9)-octaäthylester, 283
Diels-Alder-Polyaddition, Vernetzung durch –, 219
Diesbach H. de, C 53
Digitalrechnern, Erfahrungen mit – für die Steuerung und Regelung verfahrenstechnischer Prozesse, M 321
Dihydroxicarotinoiden, Die Reaktionsprodukte der säurekatalytischen Umsetzung von –, V 496
2,3-Dihydroxy-2-methylbuttersäure in Wein, Bestimmung und Vorkommen von –, V 440
Dimers, NMR-Identification of α-Methylstyrene –, 434
Dinkelacker H.R. M 321
Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane. Spirozyklische Verbindungen, 340
2,6-Diphenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazins; Eine neue Synthese des –, 86
Diplome für Chemiker und Ingenieur-Chemiker, C 442
diplomierter Chemiker HTL, Vereinigung –, M 321, 346; N 54
Dischwefeldifluorids, Die Isomeren des –, 79
Dissertationen, Chemie- –, 285
Distillation 1969, Internationales Symposium, in Brighton (England), 8. bis 10. September, N 345
3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan und 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$]decan, 430
Dokumentation, B 406
Dopachrom, Cyclodopa (Leuko- –), V 497
Dorman D. V 312
dosage, Une nouvelle méthode fluorimétrique de – de l'acide ascorbique et son application au plasma sanguin, V 440
Dreiringe mit zwei Heteroatomen, B 151
Druey J. N 204
Duckert F. C 505
Dünnschicht-Chromatographie, B 61
Dünnschicht-Chromatographie, Kumulative Bibliographie über –, 64
Du Pont Fotowerke Adox GmbH, Neu-Isenburg, N 204
E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Del.), V 144
Durchflußregler, 212
Durchflußwächter und Durchflußmengenmesser für Wärmemedien bis 400 °C, 152
Gottlieb-Duttweiler-Institut, Rüschlikon-Zürich, N 442
dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren, Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und –, 157

E

EAWAG, Zürich, Bautechnische Abteilung, V 93
échange redox; Séparation sélective de radioisotopes à courte période par – sur le mercure; application au dosage de l'argent, 487; V 503
échangeuses d'ions, Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines –, V 344
Egli J. N 378
Paul-Ehrlich-Preis, C 53
Ehrungen, C 53, 148, 203, 288, 319, 344, 441, 505
Eichenberger H. M 320
Eichenberger W. M 321
Eiden F. N 442
Eidgenössisches Departement des Innern, N 506
Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, B 382; C 203, 288; V 440
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung (EIR), Würenlingen, 487; M 321; N 402; V 503
Eidgenössische Kommission für Atomenergie, C 250
Eidgenössische Kommission für Lufthygiene, M 320, 346; N 54
Eidgenössische Lebensmittelkontrolle, C 203
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), 288; C 94, 203; N 442
– Abteilung C, N 345
Eidgenössische Technische Hochschule, 9, 43, 46, 101, 191, 242, 287, 288, 293, 310, 340, 368, 430, 473, 477, 480; C 53, 94, 147, 148, 203, 319, 344, 402, 441, 505; M 56, 252, 321, 322; N 54, 94, 148, 204, 250, 288, 289, 402, 442, 505; V 144, 145, 285, 315, 318, 343, 438, 442, 443, 493, 494, 498, 499, 500
– Abteilung für Chemie, C 53; N 289
– Agrikulturchemisches Institut, 288
– Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, 288; C 94, 203
– Institut für Allgemeine Botanik, C 441
– Institut für technische Physik, Außenstation Hönggerberg, M 321
– Institut für Tierernährung, 288; V 438
– Kolloquium über Makromolekulare Chemie, N 54, 289; V 145
– Kolloquium über theoretische und strukturelle organische Chemie, in Zürich, 27. Mai 1968, V 343
– Laboratorium für Anorganische Chemie, 287, 480; N 288; V 500
– Laboratorium für Biochemie, 288; C 344, 402
– Laboratorium für Molekularbiologie, C 441; N 442
– Laboratorium für Organische Chemie, 191, 287, 293; N 54, 250; V 285, 315, 318, 493, 494, 498
– Laboratorium für Physikalische Chemie, 287, 473, 477; V 498, 499, 500
– Mikroanalytisches Laboratorium, 191
– Pharmazeutisches Institut, 288
– Photographisches Institut, 288; C 147; N 54, 289, 402, 442
– Photographisches Kolloquium, N 54, 94, 148, 204, 250, 289, 402, 442, 505; V 144
– Technisch-Chemisches Laboratorium, 9, 43, 46, 101, 242, 287, 310, 340, 368, 430; M 321; N 505
Eilers I.H. M 320
Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse, B 255
Einführung in die Ligandenfeldtheorie, B 59
Einführung in die präparative organische Chemie, B 61
Einführung in die Quantentheorie, B 209
Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, B 208
Einkristallen, Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in –, 469; V 498
Eisen/Zink, Zur Frage der Potentialumkehr im Korrosionselement –, 191
Eises; Internationales Symposium «Physik des –», in München, 9. bis 14. September 1968, N 251
Eiweißkörper, Chemie der –, B 207
elastomere Fasern, Polyurethane als Grundlage für –, 164
Electrical and Electronics Engineers; Deutsche Sektion des Institute of – (IEEE), N 505

électrochimiques, Introduction aux méthodes –, B 210
Electrode Reactions of Organic Compounds; Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, in Budapest, 7. bis 12. Oktober 1968, N 204
Electron Impact Studies, 88
électronique, Fragmentation de l'hexane sous impact –, V 501
Elektrochemie; Angewandte –, in Lindau, 15. bis 17. Oktober 1968, N 204
Elektrochemie, Die Begründung der – und Entdeckung der ultravioletten Strahlen, B 258
Elektrochemische Prozesse an Halbleitern, 65
Elektronensysteme, Aromatische 10- und 14π- –, 21
Elektronenzuständen, Kinetische Studien an angeregten –, V 499
Elementaranalyse mit kleinsten Proben, Chemische –, B 255
Elemento-Organic Chemistry; Methods of –, Vol. 3, B 98; Vol. 4, B 446
ELIEL E. L. N 54, 94, 289
Elsevier Sequioa S.A. in Lausanne; neue Zeitschriften, N 403
Emissionsspektralanalyse, Einführung in die Laser-Mikro- –, B 255
EMK-Messungen an künstlichen Membranen, 189
EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt), 288; N 442
– Abteilung C, N 345
Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomisierung, 449
Emulsions, The Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic Silver Halide –, 353
Enamines; (*a*-Phenyl-2-Thiazolyl) Acetone and its –: Synthesis and NMR-Spectra, V 495
Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, B 62; Vol. 13, B 99; Vol. 14, B 348; Vol. 15, B 511
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 4, B 211; Vol. 5, B 380
Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 7, B 349; Vol. 8, B 511
Encyklopädie der technischen Chemie; Ullmanns –, 18. Band, B 208; Band 2/2, B 406
ENEA (Europäische Kernenergie-Agentur), N 205
Energy Changes in Biochemical Reactions, B 324
ENGLER A. C 94, 203
ENGELL H. J. N 250
Engineering, Trends in Chemical –, 368
Entdeckung der ultravioletten Strahlen, Die Begründung der Elektrochemie und –, B 258
enzymatischen Bildung von Steringlykosiden, Zur – durch Partikelfraktionen aus Blättern von Lattich und Spinat, 46
Enzyme Inhibitors, Design of Active-Site-Directed Irreversible –, B 254
Enzymsteuerung, Kinetik der allosterischen –, V 310
Epoxidharzsysteme, die mit zunehmendem Aushärtungsgrad und steigender Härtungstemperatur eine abnehmende Dichte aufweisen, 226
EPPRECHT W. C 505; N 442
ÉPUL (Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne), C 148, 288; M 252; N 443
Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses, B 324
Equilibria; Solutions, Minerals and –, B 324
Erdöltechnik; Internationale Messe der Chemie- und –, in Earls Court, London, 22. bis 30. April 1969, N 403
Erfindung des Schmelzkäses, Die –, V 439
Ernährung; Neue Proteinquellen für die menschliche –, Symposium in Amsterdam, 24. bis 29. November 1968, N 403
Ernährung; Probleme der –, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Burgdorf, 4. Februar 1967, M 55
ERS- und KMR-Spektroskopie; Internationales Symposium über –, in Melbourne, August 1969, N 95
Escherichia coli, Ribosomal Proteins from –, V 202
ESCHMANN K. H. N 443
ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen, Diskussion von optischen Spektren und –, 469; V 498
ESR-Spektroskopie; Hochauflösende –, dargestellt anhand aromatischer Radikalionen, B 257
ESR-Spektroskopie, Theorie und Experiment in der – aromatischer Radikalionen, 293
Esterhydrolyse, Über die Spezifizität allosterischer Effektoren bei der trypsinkatalysierten –, V 497
ETIENNE L. N 55
ETTLINGER ELISABETH, 186
EUCEPA-Konferenz Karton und Pappe, in Berlin, 22. bis 26. April 1968, N 148
Euchem-Konferenz über Probleme der Nichtstöchiometrie, auf Schloß Elmau bei Mittenwald, 7. bis 11. April 1968, N 54
– über Nicht-Häm-Metall-Proteide, auf der Insel Helgoland, 9. bis 13. September 1968, N 54
– über Stereochemie, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 4. bis 10. Mai 1969, N 403
Euratom, C 377
Eurometkor, Europäische Tagung über die Meßtechnik im Korrosionsschutz, in Prag, 1. bis 4. Oktober 1968, N 55, 251
Europäische Atomenergiegesellschaft, C 250
Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, M 346; N 54, 55, 95, 148, 378, 403, 443
Europäische Föderation Korrosion, M 56; N 55, 95, 204, 251, 377, 402, 403, 505
Europäischen Föderation Korrosion; 4. Kongreß der –, in Amsterdam, 7. bis 14. September 1969, N 95
Europäische Gesellschaft für Physik, N 443
Europäische Kernenergie-Agentur (ENEA), N 205
Europäische Organisation für Molekularbiologie (EMBO), N 149
Europäische Physikalische Gesellschaft, N 55
Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main, 21. bis 29. Juni 1967, M 56
Europäische Vereinigung für Strahlenschutz, N 148
EUSEC (European and United Nations Engineering Conference), N 251
Experiment, Theorie und – in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen, 293

F

Faculté des Sciences, Orsay (France), Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, N 505
Faculté des Sciences, Paris, Laboratoire de Chimie Quantique, 385
Faculty of Sciencies, Nancy, Dairy Department, 139
Faculty of Sciencies, Paris, Laboratory of Biochemistry, 139
FAHRER W. 186
FALLAB S. 189; C 442; N 288
Farbensymposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes; 3. Internationales –, in Interlaken, 16. bis 20. Mai 1967, 1, 9, 21, 33; M 55, 205
Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von –, M 56
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 64, 100, 152, 212, 260, 292, 351, 384, 408, 447
Farbstoffchemie, Synthese und Reaktionsmechanismen in der –, 1, 9, 21, 33; M 55, 205
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brünig, Frankfurt am Main-Höchst, 241; N 321; N 54
Fasern, Polyurethane als Grundlage für elastomere –, 164
FAVA A. C 94
FEANI (Fédération Européenne d'Associations Nationales d'Ingénieurs), N 251
– V. Internationaler Ingenieurkongreß, N 148
FEBS (Federation of European Biochemical Societies); 5. Meeting, in Prag, 15. bis 20. Juli 1968, N 148

– 6. Treffen der –, in Madrid, 7. bis 11. April 1969, N 506
Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, Milano, N 403
Feitknecht W. 193
Felber J.-P. C 53
Felczykowski, V 93
Fellenberg R.L. von, C 402
Fer, B 61
Feschotte P. N 443
fetthaltiger Lebensmittel, Veränderung – bei deren Lagerung, V 438
Fettsäuremuster des Milchfettes, Über Veränderungen im – beim Weideaustrieb, V 438
Feuchtigkeitsüberwachung getrockneter Nahrungsmittel. Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen –, V 439
Feuz P. C 250
Fiechter R. N 442
Fiedler H. M 321
Film-Forming-Compositions, Part 1, B 383
Fink P. C 94
Fischer H.P. N 251
Fischersche Indolsynthese mit 1,3-disubstituierten 4-Piperidonen, Die –, V 493
flammbare Textilien; Internationale Studientagung über –, in Rüschlikon-Zürich, 23. und 24. Januar 1969, N 442
flammenloser Atomisierung, Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels –, 449
Flammtestmethoden, Kritische Betrachtungen der bestehenden –, 194
Fluck E. N 288
Fluka AG, Buchs, 448
fluorarmen und fluorreichen Phosphaten, Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure von –, V 438
Fluorescence, B 258
Fluoreszenzlebenszeiten, Apparatur zur Messung von –, V 500
fluorimétrique, Une nouvelle méthode – de dosage de l'acide ascorbique et son application au plasma sanguin, V 440
Fluorisierungsversuche an Polyäthylen, Orientierende –, 176
Fluoro Aromatic Compounds, SCF-MO Calculations on –, V 48
Fluorophosphaten, Zur heterogenen Katalyse der Bildung von –, 186
Fluorsymposium; 2. Europäisches –, in Göttingen, 28. bis 31. August 1968, N 251
Flüssige Kristalle; 2. Internationale Konferenz über –, in Kent (Ohio), 12. bis 16. August 1968, N 251
flüssiger Phase, Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in –, 425
flüssigem *cis*-Polybutadien, Lufttrocknende Harze auf der Basis von –, 213
Focal Press Ltd., London, N 148
Föderation Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische –, M 346; N 54, 55, 95, 148, 378, 403, 443
Föderation Korrosion, Europäische –, M 56; N 55, 95, 204, 251, 377, 402, 403, 505
Fonds der Chemischen Industrie, 194, 284, 343, 432, 469
Fonds National de la Recherche Scientifique, 88, 246
Fonds national suisse de la recherche scientifique, C 53
Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective, 88, 246
Formation of Alkylcyclohexanes in the Radiolysis of Cyclohexane, V 500
Formation, Synthesis and Rearrangement of Methylthio-2-Propanol-1; The –, 337
Formulation Committee, International –, N 378
Forschung, Bundesstelle für Wissenschaft und –, N 506
Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen –, 48, 191, 193, 434, 466, 482, 484; C 203, 505; V 502, 503
Forschungszentrums; Ziele und Möglichkeiten eines modernen – am Beispiel der Inrescor AG, Schwerzenbach, M 57
Forster E. 137
Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band 24, B 256; Band 25, B 258
Fragmentation de l'hexane sous impact électronique, V 501
Fragmentierung; Über hochreaktive Carboniumionen, die Desaminierung- – von γ-Aminosäuren, V 494
Franck E.U. N 505
Franzen J. N 289
Frei E.A. N 54
Freie Universität Berlin, Pharmazeutisches Institut, N 442
Fritsche W. N 204, 251
Froment G. N 148
Frosch B. C 53
Funk C. C 53
Funktion; Biophysikalische Grundlagen von Struktur und –, Band I, B 509
Furlani C. N 505
Fürst K.H. N 204
Furter M.F. C 344
fuseloli nelle bevande alcoliche e nei spirituosi, Determinazione dei –, V 441

G

GAF Corporation, Photo and Repro Division, Binghamton (New York), 353
Gál S. C 377
Galvanotechnik, Meßmethoden in der –, M 321
Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische –, M 321, 346; N 54
Gas-Chromatographie; VI. Symposium über – der Deutschen Akademie der Wissenschaften, zu Berlin, Mai 1968, 459
Gas Chromatography, The Practice of – B 291
Gas Chromatography, Progress in –, B 512
Gas Effluent Analysis, B 256
Gäumann G. M 321
Gäumann T. N 443
J.R.Geigy AG, Basel, 189, 484; C 94, 148, 288; M 320; N 442; V 51
J.R.Geigy AG, Schweizerhalle, M 320
Gels, Synthesis and Properties of Hydrophilic –, 239
Gemüse, Kartoffeln, Pilze; Obst, –, B 381
General and Physical Chemistry, Programmed Introduction to –, B 151
IV. Genfer Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie, N 289
Geological Sciencies, International Union of –, N 251
Gerecke E. M 322
Gerson F. C 402
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, C 203; M 56, 346; N 54; V 438
Gesellschaft für Automatik, Schweizerische –, M 321, 346; N 54
Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische –, 59, 97, 150, 206, 254, 291, 324, 348, 380, 405, 446, 508; C 148, 319; M 320, 346; N 378
Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 203; N 54, 204, 251, 319
Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, 449; M 320, 346; N 54
Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik, Schweizerische –, N 505
Gesetzgebung betreffend Lebensmittelbestrahlung, V 440
Gesteinen; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in –, 484; V 503
Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz bei der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Chemiefasern und Plasten, N 148
Getreidechemie; Arbeits- und Diskussionstagung der Internationalen –, in Wien, 19. bis 22. Juni 1968, N 251
getrockneter Nahrungsmittel, Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Feuchtigkeitsüberwachung –, V 439
Gettysburg College, Department of Chemistry, Gettysburg (Pennsylvania), 261
Gey K.F. C 94
Gewässern, Chemische Prozesse in natürlichen –, 325
Gewässerschutz und Wasserbau; Kantonales Amt für –, Zürich, V 92
Gibson J.F. N 403, 506
Gilles E.D. C 53
Gillings D.W. M 321

Ginsberg D. N 54
Gioria J.-M. M 321
Giovanoli R. C 203; N 54
Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf-Zürich, V 497
glasfaserverstärkten Kunststoffen, Photoelastische Modellversuche an –, 160
N-glycidylamides cycliques, Synthèse de nouvelles –, 242
Glycin, Stereochemische Untersuchungen mit chiral markiertem –, V 494
Gold Bulletin, N 205
Golden D. M. N 345
Gompper R. N 505
Grauer R. C 94
grenzflächenaktive Stoffe; Internationaler Kongreß über –, in Barcelona, 9. bis 13. September 1968, N 319
Griesser R. 434
Greuter E. M 321
Grob E.C. V 312
Growth Factor, The Nerve – Protein and its Subunits, V 143
Grundzüge der Radio- und Reaktorchemie, B 384
Gührıng W. M 321
Guilford H. V 311
Gunten H.R. von, N 402
Günther H. 437
Gut L. V 93
Guyer A. C 148, 319; M 56, 321

H

Hadert H. N 443
Hager W. V 93
Hagge, N 319
Hahn O. C 377, 442
Halbleitern; Analytische Probleme der Reindarstellung und Untersuchung von –, Tagung in Wiesbaden, 23. bis 25. September 1968, N 204
Halbleitern, Elektrochemische Prozesse an –, 65
Halbleiter-Bauelemente; Forschung auf dem Gebiet der –, Tagung in München, 24. bis 27. März 1969, N 505
Halide Emulsions, The Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic Silver –, 397
Halides, Infrared Spectra of 2-Amino Pyridine and its Addition Compounds with Certain Inorganic –, 397
Professor-Haller-Preis, C 203
Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel, B 510
Handbuch der Lebensmittelchemie, Band V/1, Teil: Kohlehydratreiche Lebensmittel, B 208
– Band V, 2. Teil: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze, B 381
Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 64, 100, 152, 212, 260, 292, 351, 384, 408, 447
Häni, V 93
Hannig K. M 321
Hansen G. N 94
Harms H. N 378
Harvard Medical School and Peter Bent Brigham Hospital, Boston (Mass.), V 316
Harvard University, Cambridge (Mass.), 325; N 204, 250, 289
Harze, Lufttrocknende – auf der Basis von flüssigem *cis*-Polybutadien, 213
Haschisch Ingredients, Total Synthesis of –, V 285
Hauri H.H. N 443
Heberlein & Co. AG, Wattwil, 64, 233
Hediger, 184
Heierle, N 442
Heilbronner E. C 505
Heitler W. C 250, 441
Dr. Ing. Rudolf Hell, Kiel, N 442
Heller H.J. 189
Hellmann H. 213
Helvetica Chimica Acta, Comité de rédaction, C 53
Hering H. N 378
Heteroaromatic Nitrogen Compounds. Pyrroles and Pyridines, B 349
Heterocycles, The Formation of Three- and Four-Membered –, B 259
Heterocyclic Chemistry, The Principles of –, B 207
Heterocyclic Compounds, Vol. 8, B 207
Heterocyclic Compounds, An Introduction to the Chemistry of –, B 62
Heterocyclic Compounds, The Structure and Reactions of –, B 62, 210
heterogenen Katalyse der Bildung von Fluorophosphaten, Zur –, 186
Heterozyklen, Die Katalytische Reaktion von alkylsubstituierten - mit NO, 437
Heterozyklen, Reaktive Zwischenstufen beim Zerfall 5gliedriger –, V 145
heterozyklische Chemie; 2. Internationaler Kongreß über –, in Montpellier (Frankreich), 7. bis 11. Juli 1969, N 403
Hewlett-Packard Co., Palo Alto (California), 191
9,10;9′,10′;9″,10″-Hexahydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan, 248
hexane, Fragmentation de l'– sous impact électronique, V 501
Heymann K. M 321
High Pressures, Chemical Reactions at –, B 61
High-Purity Materials, Analysis of –, B 381
Hjelm M. M 321
Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikalionen, B 257
Hochpolymeren, Physikalische Untersuchungen an vernetzten –, 122
Hochpolymere, Vernetzte –, 101, 153, 213; M 56
Hochstrasser G. N 94
Hochstrasser U. C 250; N 506
Höfert H.-J. M 320
Hoffmann-La Roche F. N 506
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 245, 434; B 63; C 344; N 506; V 494, 496, 497
Högger D. M 320
Högl O. C 203
Hoigné J. M 57
Holley R. C 441
Homopolymers, Physical Constants of Linear –, B 381
Hopff H. 101, 153, 164, 213; M 56
Höpital Cantonal de Genève, M 320
– de Lausanne, V 440
Hörler A. V 92
hormonaktiver Verbindungen, Synthese juvenil- –, V 497
HTL-Direktorenkonferenz, N 378
HTL, Vereinigung diplomierter Chemiker –, M 321, 346; N 54
Hug C. N 251
Hulanicki A. N 94
Hungersnot, Ist die Welt- – unvermeidlich? B 210
Hydrazin bzw. Hydroxylamin, Zur Cu^{2+}-katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und –, 433
Hydride, Komplexe – und ihre Anwendung in der organischen Chemie, B 151
Hydrogenation, Catalytic – over Platinum Metals, B 211
Hydrolyse, Über die Spezifizität allosterischer Effektoren bei der trypsinkatalysierten Ester- –, V 497
Hydrophilic Gels, Synthesis and Properties of –, 239
Hydroxylierung; Tetrahydropterine, Katalysatoren der Phenylalanin- –, V 51

I

IAEO (Internationale Atomenergie-Organisation), N 289
IAG (Internationale Arbeitsgemeinschaft zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen), N 204
IAGC (International Association of Geochemistry and Cosmochemistry), Symposium in Prag, 19. bis 28. August 1968, N 251
IAM (Internationale Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung), N 378
ICI, Manchester, C 147
ICI Ltd., Central Instrument Research Laboratory, Reading (England), M 321
ICI Ltd., Whitchurch Hill, Reading (England), M 321
ICSU (International Council of Scientific Unions), N 55
Identification, NMR- – of α-Methylstyrene Dimers, 434
Identification of Organic Compounds, Spectrometric –, B 59

Identification spectrométrique des composés organiques, B 291
IFPMA (Internationale Föderation der pharmazeutischen Industrievereinigungen), N 378
Iliffe Exhibition Ltd., London, N 55
4. ILMAC 68 (Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie), in Basel, 9. bis 14. September, 449; M 55, 57, 252, 320, 345; N 54, 204, 319, 402, 403
5. ILMAC, Herbst 1971, N 402
Immunogenicity and antigenic site structure of synthetic polypeptides, V 316
impact électronique, Fragmentation de l'hexane sous –, V 501
INAGAKI H. N 289
Indolalkaloide in Tabellen, B 407
Indole Alkaloids, B 100
Indole alkaloids, 87
Indole Alkaloids, Biogenetic-Type Synthesis of –, V 311
Indole Alkaloids, Biosynthesis of the –, V 313
Indole Alkaloids: 19-Oxoconopharyngine from *Conopharyngia jollyana*, 245
Indolsynthese, Die Fischersche – mit 1,3-disubstituierten 4-Piperidonen, V 493
Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of –, Vol. 4, B 211
Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of –, Vol. 5, B 380
Industrial Microbiology, B 407
Industrial Prosperity, Scientific Innovation and –, B 62
industrie, La catalyse au laboratoire et dans l'–, B 209
Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 64, 100, 152, 212, 260, 292, 351, 384, 408, 447
Industrie, Messung und Verarbeitung physikalisch-chemischer Meßgrößen in der chemischen –, M 321
Industrie, Probleme der Luftverunreinigung durch die –, M 320
Industrie, Schweizerische chemische –, 57, 95, 149, 205, 253, 289, 322, 346, 379, 404, 444, 507
Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische –, 59, 97, 150, 206, 254, 291, 324, 348, 380, 405, 446, 508; C 148, 319; M 320, 346; N 378
Industrie, Verband der Chemischen – der Deutschen Bundesrepublik, 83
Industrieausrüstung; 1. Internationale Ausstellung für –, in Brüssel, 23. bis 31. Mai 1969, N 505
Industrielle Mikrobiologie, B 407
Industrija nafte INA, Zagreb, 436
Industry, Analytical Chemistry in –, B 292
Industry; Society of Chemical –, London, N 54
INEL (Internationale Fachmesse für Elektronik), in Basel, 4. bis 8. März 1969, N 250
Informationen, N 54, 94, 148, 204, 250, 288, 319, 344, 377, 402, 442, 505
Infrared Spectra of 2-Amino Pyridine and its Addition Compounds with Certain Inorganic Halides, 397
Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1}, B 511
Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, B 209
Inhibitors, Design of Active-Site-Directed Irreversible Enzyme –, B 254
Innovation, Scientific – and Industrial Prosperity, B 62
Inorganic Chemistry; International Series of Monographs in –, Vol. 3, B 382
Inorganic Halides, Infrared Spectra of 2-Amino Pyridine and its Addition Compounds with Certain –, 397
Inrescor, Internationale Forschungsgesellschaft, Schwerzenbach-Zürich, 238; M 57, 252
insektizider Wirkung; Metabolismus ^{14}C-markierter chlorierter Kohlenwasserstoffe mit –, ein Beitrag zur Ökologischen Chemie, V 399
Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, B 209, 210
Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches – (EIR), Würenlingen, 487; M 321; N 402; V 503
Institut für Spektrochemie, Dortmund, V 343
Institution of Chemical Engineering, London, N 95, 345
instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung; Die – von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
interaction σ-π en chimie organique, Problèmes théoriques –, 385
Interfarbe 68; Internationale Farbtagung, in Dresden, 21. bis 23. Mai, N 148
Interfinish 68 (7. Internationale Tagung für Oberflächentechnik der Metalle), in Hannover, 5. bis 9. Mai 1968, N 55
Interkama (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik), in Düsseldorf, 9. bis 15. Oktober 1968, N 204, 377
Intermolecular Forces, B 349
Internal Reflection Spectroscopy, B 99
Internationale Atomenergie-Organisation, C 377
International Directory of Research and Development Scientists (Internationales Adreßverzeichnis von Autoren wissenschaftlicher und technischer Publikationen), N 319
International Lead Zinc Research Organization, New York, N 319
Interplas 69 (Internationale Ausstellung für Kunststoffe), in den Olympia-Hallen, London, 18. bis 27. Juni, N 345
Interpretation of Technical Data, B 291
Introduction to the Alkaloids, An –, B 100
Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, An –, B 62
Introduction to Chemical Metallurgy, An –, B 258
Introduction to Co-ordination Chemistry, An –, B 382
Introduction to General and Physical Chemistry, Programmed –, B 151
Introduction aux méthodes électrochimiques, B 210
Introduction to Physical Organic Chemistry, An –, B 406
Ionenaustauscher, Chelatbildende –, B 350
Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen, B 350
Ionenaustauscher; Peptidsynthese mit farbigen, am – fixierbaren Benzylestern, 375
Ionenpaarbildung, Die Thermodynamik der –, 477; V 500
ions, Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines échangeuses d'–, V 344
Ionisation, Chemisorption und – in Metall-Metall-Systemen, B 446
Ipharmex; Kongreß an der Apotheker-Fachmesse, in Basel, 14. und 15. Juni 1968, N 204
Iridoide, Biosynthese der –, V 312
ISI (Institute for Scientific Information), Philadelphia, N 319
ISLIKER H. C 53
Isokryptoxanthin, Säurekatalysierte Reaktionen an Kryptoxanthin und –, 244
Isomeren des Dischwefeldifluorids, Die –, 79
Isotope in der organischen Chemie und Biochemie, Radioaktive –, B 61
Isotopes, Table of –, B 99
Isotope Effects; International Symposium on –, in York (England), 8. bis 10. Juli 1969, N 403
Isotopenverteilung in markierten Verbindungen, Bestimmung der –, B 209
Israel Program for Scientific Translations, B 381
IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), M 56; N 94, 95, 205, 378
– 22. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, in Sydney/Melbourne, August 1969, N 95
– Symposium über Valenzisomerisierung, in Karlsruhe, 9. bis 12. September 1968, N 54, 251

J

JAAG E. C 53; M 56
JACOTTET C.M. C 94

Jahrbuch Chemische Industrie; Internationales –, 17. Ausgabe, 1968, N 403
Jansen L. N 443
Jaquier R. N 403
Jaunin R. N 443
Jeger O. N 54, 250
E.M. Jellinek-Preis, C 441
Jenaer Glaswerk Schott & Genossen, Mainz, M 321
Jenny E. C 250
Jentzsch D. N 378
Jost W. V 93
Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, N 289
Journal of Non-Crystalline Solids, N 345
Journal of Radioanalytical Chemistry, N 149
XXIIes Journées Internationales d'Etudes des Eaux, in Liège (Belgien), 22. und 23. Mai 1969, N 505

K

Kaden T. C 505
Käferinhaltsstoffes, Zur Biosynthese des – Cantharidin, V 498
Kaliumrhodanid; Kristalliner Komplex von – mit Valinomycin, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität, 189
Kalk- und Gipsfabrikanten; Verein Schweizerischer Zement-, –, Zürich, M 320
Heinz-Karger-Preis 1967, C 53
Paul-Karrer-Vorlesungen, N 250, 289
Kartoffeln, Pilze; Obst, Gemüse, –, B 381
Katalysatoren der Phenylalanin-Hydroxylierung; Tetrahydropterine, –, V 51
Katalyse, Zur heterogenen – der Bildung von Fluorophosphaten, 186
katalytischen Cycloaminierung von Äthanolaminen, Beitrag zur –, 43
katalytische Reaktion von alkylsubstituierter Heterozyklen mit NO, Die –, 437
katalysierten Reaktion, Zur Cu^{2+}- – zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin, 433
Keller Hj. M 321
Keller-Schierlein W. 191; C 319
Kellermann R. N 55
Kent State University, Kent (Ohio), B 383; N 251
Kern J. C 402
Kern-, Radio- und Strahlenchemie; Tagung in Lindau, 5. und 6. September 1968, N 204
Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution, Band 1, B 383
Kernspaltung, Über die Verteilung von Masse und Ladung bei der –, V 503
Kesselring U. C 505
Keysselitz B. N 402
Khorana H. G. C 441
Kinetics, The International Journal of Chemical –, N 345
Kinetics, Progress in Reaction –, Vol. 4, B 61
Kinetik der allosterischen Enzymsteuerung, V 310
Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase, Über –, 425
Kinetische Studien an angeregten Elektronenzuständen, V 499
King, N 403
Kjaer A. N 403
Kläranlage Hofen-Wittenbach SG, V 284
Klarwein M. M 320
Kleiderbrände, Zur Problematik der –, 194
Klein E. N 148
Kleinkläranlagen, V 92
Klemm W. N 55
Klessinger M. N 94
klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, M 320, 346
Knick, Berlin, 191
Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern, Mechanismus der Entwicklung des –, 234
Kobaltkomplexen, Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff-Chrom- und –, V 51
Kobalts, Über die Wertigkeit des – in Azofarbstoffkomplexen, V 495
Koblet H. C 344
Theodor-Kocher-Institut, Bern, M 321
Koechlin C. E. C 94
Kodak Ltd., Harrow, C 147
Koelle, N 442
Kohlehydratreiche Lebensmittel, B 208
Kohlenmonoxid, Synthesen mit –, B 259
Kohlenstoffatomen, Trizyklische Verbindungen mit zwei gemeinsamen –, 430
Kohlenwasserstoffe; Metapolismus ^{14}C-markierter chlorierter – mit insektizider Wirkung, ein Beitrag zur Ökologischen Chemie, V 399
Köhler H. N 250
Kolloquium über Gießereiwesen, Materialprüfung, Metallkunde, Metallurgie und Werkstofflehre, in Zürich, an der ETH, Wintersemester 1968/69, N 442
Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich, N 54, 289; V 145
Kolloquium über theoretische und strukturelle organische Chemie der ETH, in Zürich, 27. Mai 1968, V 343
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, M 56
Kommission für Lufthygiene, Schweizerische –, M 320, 346; N 54
Komplexchemie; 12. Internationale Konferenz, in Sydney, 20. bis 27. August 1969, N 95
Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der organischen Chemie, B 151
Konformationsanalyse in beweglichen Systemen, Methodik und Resultate, V 201
Konformationsanalyse; Zirkulardichroismus, Grundlagen und Anwendungen auf die –, V 93
Kongresse; Versammlungen, –, V 48, 92, 143, 201, 284, 310, 343, 399, 438, 493
Joseph-König-Gedenkmünze 1953, C 203
Königlich-Niederländische Chemische Vereinigung, Sektion für Organische Chemie, N 148
Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht, N 319, 345, 506
Konservierungsstoffen in Lebensmitteln, Nachweis und Bestimmung von –, B 60
Konstitution; Kernresonanz-Spektrum und chemische –, Band 1, B 383
Konstitutionsaufklärung vernetzter Cellulose, Beitrag zur –, 242
Korpiun J. M 321
Korrosion, Europäische Föderation –, M 56; N 55, 95, 204, 251, 377, 402, 403, 505
Korrosion und Korrosionsschutz; Tagung in Liège (Belgien), 22. und 23. Mai 1969, N 505
Korrosion der Metalle, Über den Einfluß mechanischer Spannung und Verformung auf die –, V 284
Korrosion in und durch Salzschmelzen; Mechanismus der –, Fachtagung in Düsseldorf, 10. und 11. April 1969, N 402
Korrosion und Schutz gegen Korrosion; Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Basel, 1. Februar 1969, M 506
Korrosion; Woche der –, in Budapest, 7. bis 12. Oktober 1968, N 377
Korrosionselement Eisen/Zink, Zur Frage der Potentialumkehr im –, 191
Korrosionsprüfung; Physikalisch-chemische Methoden der –, Tagung in Frankfurt am Main, 22. bis 24. April 1968, N 204
Korrosionsrisiko im Zusammenhang mit erhitzten Kunststoffen; Internationales Symposium in Stockholm, 25. April 1969, N 319
Korte F. N 204
Kosmetika 69 mit 71. Deutscher Seifenmesse, in Düsseldorf, 26. bis 30. September, N 505
Kosmetologie, B 382
Kováts E. sz. C 288; N 443
Kowalski E. M 321
Krasznа-Krausz A. N 148
Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit Valinomycin, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität. EMK-Messungen an künstlichen Membranen, 189
Kristallspektren von Acetaldehyd, V 498
Kristallwachstum von Silberjodid, Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die Bildung und das –, 302
Kruck T. N 54, 94
Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin, Säurekatalysierte Reaktionen an –, 244

Küng H. C 94
künstlichen Membranen, EMK-Messungen an –, 189
Kunststoffe; Chemie, Physik und Technologie der – in Einzeldarstellungen, Band 12, B 381
Kunststoffe und Elastomere; Internationaler Kongreß –, in Mailand, 7. bis 10. Oktober 1968, N 94
Kunststoffen, Photoelastische Modellversuche an glasfaserverstärkten –, 160
Kunststoffe, Technologie vernetzender –, 129
Kunststoffen, Vergütung von –, 176
Max-Kunz-Preis für Textilchemie, C 203
Kupferkomplexe von Bisamiden. Struktur und Stabilität von binuklearen Komplexen in wäßriger Lösung, 90
Kurze Mitteilungen, 40, 84, 137, 176, 244, 283, 302, 337, 375, 397, 425, 467
Kutzelnigg W. 391

L

Labex International 1969 (Ausstellung für Instrumente, Geräte, Apparaturen und Material für wissenschaftliche Laboratorien), in Earls Court, London, 25. bis 29. März, N 345
Labor für kohärente Optik, Amerang (Oberbayern), N 442, 505
laboratoire, La catalyse au – et dans l'industrie, B 209
Laboratoire de microscopie électronique, Villejuif (France), C 53
Laboratorium für photographisch-chemische Technologie, Fribourg, 305
Laboratorium Wimmis, V 497
Laboratoriumspraxis; Anleitungen für die chemische –, Band XI, B 255
Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, M 346
Ladung, Über die Verteilung von Masse und – bei der Kernspaltung, V 503
Lagerung, Veränderung fetthaltiger Lebensmittel bei deren –, V 438
Landau L.D. C 250
Landis & Gyr, Zug, M 321
Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse, Einführung in die –, B 255
Latices, Untersuchungen über die Agglomeration von Polymerisat- –, V 145
Lattich und Spinat, Zur enzymatischen Bildung von Steringlykosiden durch Partikelfraktionen aus Blättern von –, 46
Lausanner Kantonsspital, Medizinische Klinik, C 53
Leach S. N 94
Lebensmittel, Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer –, B 510
Lebensmittel, Kohlehydratreiche –, B 208
Lebensmitteln, Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln in –, B 60
Lebensmittel, Veränderung fetthaltiger – bei deren Lagerung, V 438
Lebensmittelbestrahlung, Gesetzgebung betreffend –, V 440
Lebensmittelbuch, Schweizerisches –, 2. Buch, Teil I, B 382
Lebensmittelbuchkommission Schweizerische –, B 382
Lebensmittelchemie; Handbuch der –, Band V/1, Teil: Kohlehydratreiche Lebensmittel, B 208.
– Band V, 2. Teil: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze, B 381
Lebenszeiten, Apparatur zur Messung von Fluoreszenz- –, V 500
Ledley S. N 378
Lehner H. M 320
Lehrbuch der anorganischen Chemie, B 97
Leibundgut H. C 203
Lerch P. N 443
Leukodopachrom, Cyclodopa (–), V 497
Leutwyler H. C 203
Librium, B 63
Liebmann H. N 148, 402
Ligandenfeldtheorie, Einführung in die –, B 59
Lim E.C. N 204
Linear Homopolymers, Physical Constants of –, B 381
Linearkombination der Wechselwirkungskräfte, Die Methode der –, 459
linkage between the peptide and sugar moieties in cow's $\varkappa$-casein, Contribution to the study of the –, 137
Linsert F. M 321
Lioppis, N 319
Lipid Chromatographic Analysis, B 97
Lombardi G. C 203
London School of Medical Photography, C 147
Lonza AG, Basel, 230, 233; C 250
Lonzona, Säckingen, 233
Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure von fluorarmen und fluorreichen Phosphaten, Vergleichende Untersuchungen über die –, V 438
Loyola University, Chicago, Department of Chemistry, N 204
Lucken E.A.C. N 94
Lufthygiene, Schweizerische Kommission für –, M 320, 346; N 54
Lufttechnische und Trocknungsanlagen, Fachgemeinschaft –, N 148
Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem *cis*-Polybutadien, 213
Luftverunreinigung durch die Industrie, Probleme der –, M 320
Lukosz W. N 54
Lüthi Max, M 252, 346
Lüttke W. N 288, 289
Luwa AG, Zürich, M 321

M

MAC 69 (3. Internationale Chemieausstellung und Ausstellung Chemischer Apparaturen), zugleich 20. Internationaler Kongreß: Tage der Chemie 1969, in Mailand, 17. bis 25. Mai, N 403
Machevo 1968, internationale Fachmesse, in Utrecht, 16. bis 23. Oktober, N 345
Mackenzie J.D. N 345
Macromolecules; Division on – der IUPAC, N 205
Macromolecules Series; Biological –, Vol. 1, B 98
Macromolecules; The Stereochemistry of –, Vol. 3, B 510
Maeder D. C 94
Magnetic Resonance Spectroscopy, B 60
Mahler E.A.J. M 320
Makromolekulare Chemie, Fachgruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (früher: Kunststoffe und Kautschuk), N 319
makromolekulare Chemie; Internationales Symposium über –, in Budapest, 25. bis 30. August 1969, N 378
Makromolekulare Chemie, Kolloquium über – der ETH, Zürich, N 54, 289; V 145
makromolekulare Stoffe; 4. Symposium über –, in Brunnen, 7. und 8. September 1967, 101, 111, 122, 129, 153, 157, 164, 213, 219, 226, 230, 234, 239, 241, 242; M 56
Makrozyklen mit 2,6-überbrückten Pyridinringen, 306
Maleinimiden, Addition von – an Azine, 436
Mannschreck A. 491
Manser W. 191
Marincek B. N 442
markierten Verbindungen, Bestimmung der Isotopenverteilung in –, B 209
Markwalder H. C 344
Martin E. N 204
Martin R.H. 246
Martius C. C 344
Marx R. N 505
Maschinenbau; Zentralausschuß der Sektion für –, Prag, N 55
Mašek J. M 320
Massachusetts Institute of Technology, 437
Masse und Ladung, Über die Verteilung von – bei der Kernspaltung, V 503
Mass Spectroscopy Society of Japan, N 506
Massenspektroskopie; Internationale Konferenz über –, in Kyoto (Japan), 8. bis 12. September 1969, N 506
Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer Verband für die – (SVMT), M 346; N 442
Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische –, 288; C 94, 203; N 442
– Abteilung C, N 345
Materialschutz; G.V. Akimov Staatliches Forschungsinstitut –, in Prag, N 55
Matthey E. C 288

Matzinger H. C 402, 505
Mecana S. A., Schmerikon, V 93
Mécanisme et stéréospécificité de la réaction de succinate déshydrogenase, V 318
Mechanical Handling Exhibition; International –, in Earls Court, London, 14. bis 24. Mai 1968, N 55
mechanischen Eigenschaften, Reversible Vernetzung von Cellulose als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die –, 230
mechanischer Spannung und Verformung, Über den Einfluß – auf die Korrosion der Metalle, V 284
Mechanische Verfahrenstechnik, B 255
Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic Silver Halide Emulsions, The –, 353
Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern, 234
Medicinal Chemistry, B 259
Meerwasserentsaltzung, Neue Methode zur –, C 442
Meier K. C 505
Meitner Lise, C 442
Membranen, EMK-Messungen an künstlichen –, 189
Mensch, Der – im Zeichen des technischen Fortschritts, M 320, 346
Merbach A. N 443
Mercantonatos M. V 503
E. Merck AG, Darmstadt, N 378
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories, Rahway (New Jersey), 86
mercure; Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le –; application au dosage de l'argent, 487; V 503
Mercury, The Organic Compounds of –, B 446
Meßmethoden in der Galvanotechnik, M 321
Messner O. H. C. N 442
Messung von Fluoreszenzlebenszeiten, Apparatur zur –, V 500
Messung und Verarbeitung physikalisch-chemischer Meßgrößen in der chemischen Industrie, M 321
Messungen an Popcornpolymeren, Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und dynamisch-differentialkalorimetrische –, 157
Metabolic alteration of the antibody response, V 316
Metabolismus ^{14}C-markierter chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insektizider Wirkung, ein Beitrag zur Ökologischen Chemie, V 399
[2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan, Ein carbozyklisches System mit 50 Ringgliedern –, 142
Metal Carbonyls; Organic Synthesis *via* –, Vol. 1, B 405
Metal Complexes, Organometallic Derivatives of Schiff's Base –, V 317
Metalle, Über den Einfluß mechanischer Spannung und Verformung auf die Korrosion der –, V 284
Metall-Metall-Systemen, Chemisorption und Ionisation in –, B 446
Metallorganische Deäthylenierungen, 338
Metallurgy, An Introduction to Chemical –, B 258
méthode fluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique et son application au plasma sanguin, Une nouvelle –, V 440
méthodes électrochimiques, Introduction aux –, B 210
méthodes statistiques en pharmacie et en chimie, Les –, B 291
Methoden der Analyse in der Chemie, Band 6, B 292
Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen, Die –, B 255
Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 3, B 98; Vol. 4: The Organic Compounds of Mercury, B 446
α-Methylstyrene Dimers, NMR-Identification of –, 434
Methylthio-2-Propanol-1; The Formation, Synthesis and Rearrangement of –, 337
Metobau AG, Würenlingen, V 93
Metrohm, Herisau, M 321
Meyer Verena, C 344
Mg; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, –, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
Microbiology, Industrial –, B 407
Mikroanalytiker, Gesellschaft Schweizerischer –, 449; M 320, 346; N 54
Mikrobiologie, Industrielle –, B 407
Mikrobiologische Analytik, B 207
Mikrowellenspektrums, Aufstellung eines Modells für die Berechnung des – von Nitroacetonitril, V 499
Milchfettes, Über Veränderungen im Fettsäuremuster des – beim Weideaustrieb, V 438
minérale, Cours de Chimie –, B 209
minérale; Nouveau traité de Chimie –, tome XVII/1, B 61; tome XV/4, B 510; tome VIII/1, B 511
Minerals; Solutions, – and Equilibria, B 324
minéraux, Equilibre des – et de leurs solutions aqueuses, B 324
Ministry of Housing and Local Government, London, M 320
Mir Emad F. 338
Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 16e série, B 98; 17e série, B 350
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 64, 100, 152, 212, 260, 292, 351, 384, 408, 447
Mitteilungen, Kurze –, 40, 84, 137, 176, 205, 244, 283, 302, 337, 375, 397, 425, 467
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 55, 95, 252, 289, 320, 345, 403, 444, 506
Mn; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, – und V in Gesteinen, 484; V 503
Modells für die Berechnung des Mikrowellenspektrums von Nitroacetonitril, Aufstellung eines –, V 499
Modellversuche an glasfaserverstärkten Kunststoffen, Photoelastische –, 160
Modern Organic Chemistry, B 207
Moisar E. N 505
Molecular Crystals: Their Transforms and Diffuse Scattering, B 511
Molecular Forces, B 255
Molecular Luminescence; International Conference on –, in Chicago, 20. bis 23. August 1968, N 204
Molecular Orbital Theories of Bonding in Organic Molecules, B 446
Molekularbiologie, Europäisches Abkommen über –, N 149
Molekülspektren, Theorie der –, B 258
Moll H. N 443
Monohydroxycarotinoiden, Neuere Ergebnisse bei säurekatalysierten Reaktionen an –, V 496
Monoolefine, Beitrag zur oxydativen Spaltung zyklischer – mit Salpetersäure, 307
Monsanto Company, 338; C 344; N 443
– Organic Chemicals Division, Nitro (West Virginia), 338
Monsanto Research S. A. in Zürich-Seebach, N 443
Monsanto Queeny E. C 344
Moor H. C 441
Moore P. V 202
Mooser E. N 402
Morgan, C 53
Mothes K. N 289
Mühlethaler K. C 441
Muhlrad W. M 320
Mullen K. N 442
Müllforschungskongreß und Pro Aqua 69, in Basel, 2. bis 5. Juni, N 378
Münzel F. 238
Münzel K. N 204
Muralt A. von, C 319
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 64, 100, 152, 212, 260, 292, 351, 384, 408, 447
Mustermesse; Schweizer –, Basel, N 94, 250, 319, 378, 402, 506
Mylar, V 144

N

Na; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, –, Mn und V in Gesteinen, 484; V 503
Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE, N 505

Nachweis und Bestimmung von Konservierungsstoffen in Lebensmitteln, B 60
Nahrungsmittel, Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Feuchtigkeitsüberwachung getrockneter –, V 439
Namenreaktionen der organischen Chemie, B 209
National Biomedical Research Foundation, Silver Spring (Maryland), N 378
National Academy of Sciences, Washington, N 55
National Chemical Laboratory, Poona (India), 89
National Institutes of Neurological Diseases and Blindness, V 144
National Science Foundation (USA), N 251; V 202
Nationalfonds, Schweizerischer – zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 48, 191, 193, 434, 466, 482, 484; C 203, 505; N 502, 503
NATO Grant, 391
NATTA G. N 94
Natural Products, Biogenetic-Type Synthesis of Some –, V 310
natürlichen Gewässern, Chemische Prozesse in –, 325
Naturstoffe; Fortschritte der Chemie organischer –, Band 24, B 256; Band 25, B 258
nephelauxetischer Effekt, Chemische Bindung und «relativistischer –» in Übergangsmetallkomplexen, 469; V 498
Nerve Growth Factor Protein and its Subunits, The –, V 143
Nestlé, C 505; M 55
Neuchâtel University, Department of Chemistry, 338
Neues aus der Chemie der Ozonide, 392
NEUMANN, V 93
Neurological Diseases and Blindness, National Institutes of –, V 144
NIRENBERG M. W. C 441
Nitroacetonitril, Aufstellung eines Modells für die Berechnung des Mikrowellenspektrums von –, V 499
Nitrogen Compounds, Heteroaromatic –, B 349
NMR Data Tables for Organic Compounds, Vol. I, B 349
NMR-Identification of α-Methylstyrene Dimers, 434
NMR-Spectra; (4-Phenyl-2-Thiazolyl) Acetone and its Enamines: Synthesis and –, V 495
NO, Die katalytische Reaktion von alkylsubstituierten Heterozyklen mit –, 437
Nobelpreis für Chemie 1944, C 377; 1968, C 442
– 1936 für Medizin, C 377
– 1968 für Medizin und Physiologie, C 441
– für Physik, 1962, C 250; 1968, C 442
Nobelpreisträger-Tagung in Lindau, 1. bis 5. Juli 1968, N 250
NOLLER H. V 202
Nomenclature, Reactivities and – of Vinyl-Type Compounds, 261
Non-Aqueous Media, Titration in –, B 348
Nootkaton, Die Synthese von rac. –, V 497
19-Norsteroids; Synthesis of –: 13-Aminosteroids, 84
Norwegian Academy of Sciences, Oslo, N 251
Nourriture des hommes, M 55
Nouveau traité de Chimie minérale, tome XVII/1, B 61; tome XV/4, B 510; tome VIII/1, B 511
NOWACKI W. 185; N 378
NOWEA, Düsseldorfer Messegesellschaft, N 148, 377, 506
nucléaire, Bulletin de droit –, N 205
Nuclear Diodes Inc., Prairie View (Ill.), M 321
Nuclear Magnetic Resonance, P^{31} –, B 381
Nuclear Transformations; Chemical Effects of –, Internationales Symposium, in Cambridge (England), N 506

O

OBERHOLZER R. N 204
Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze, B 381
Octathia-oligospirane, Dioxo-tetrathia- und –, 340
OECD, C 377
OEHME F. M 321
OGATA K. N 506
Ökologischen Chemie; Metabolismus ^{14}C-markierter chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insektizider Wirkung, ein Beitrag zur –, V 399
OMS (Organic Mass Spectrometry), internationale Zeitschrift, N 251
ONSAGER L. C 442
Optische Aufheller; Sommertagung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, in Zürich, 4. September 1968, N 344
optischen Spektren und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen, Diskussion von –, 469; V 498
Organic Chemistry, Vol. 10, B 60
Organic Chemistry; Advances in Physical –, Vol. 5, B 59
Organic Chemistry, An Introduction to Physical –, B 406
Organic Chemistry, Modern –, B 207
Organic Chemistry; Progress in Physical –, Vol. 4, B 60; Vol. 5, B 98
Organic Compounds of Mercury, The –, B 446
Organic Compounds, NMR Data Tables for –, Vol. II, B 349
Organic Compounds, Spectrometric Identification of –, B 59
Organic Compounds of Zinc and Cadmium, The –, B 98
Organic Geochemistry; 4th International Meeting on –, 16. bis 18. September 1968, N 251
Organic Molecules, Molecular Orbital Theories of Bonding in –, B 446
Organic Syntheses, Vol. 46/47, B 508
Organic Synthesis *via* Metal Carbonyls, Vol. 1, B 405
Organic Synthesis, Reagents for –, B 98
organique, Cours de chimie –, B 349
organique, Problèmes théoriques d'interaction σ-π en chimie –, 385
organique; Mises au point de chimie analytique –, pharmaceutique et bromatologique, 16e série, B 98; 17e série, B 350
organiques, Identification spectrométrique des composés –, B 291
organische Analyse, Die – unter besonderer Berücksichtigung der Arzneistoffe, B 98
Organischen Chemie und Biochemie; Anwendungen von Isotopen in der –, Band I, B 209
organischen Chemie und Biochemie, Radioaktive Isotope in der –, B 61
organische Chemie, Einführung in die präparative –, B 61
Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 9, B 151; Band 10, B 259
organische Chemie; Kolloquium über theoretische und strukturelle – der ETH, in Zürich, 27. Mai 1968, V 343
organische Chemie, Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der –, B 151
Organischen Chemie; Neue Entwicklungen in der –, Internationales Symposium, in Wageningen (Niederlande), 18. und 19. April 1968, N 148
organischen Chemie, Reaktionen der –, B 209
organischen Chemie, Spektroskopische Methoden der –, B 509
Organische Chemie des Zinns, Die –, B 63
organischer Naturstoffe; Fortschritte der Chemie –, Band 24, B 256; Band 25, B 258
organischer Persäureester, Neues aus der Chemie –, V 504
organischen qualitativen Analyse, Anleitung zur –, B 509
Organisch-Chemisches Institut TNO, Utrecht, N 319
Organisch-präparative Methoden, Band 3, B 61; Band 4, B 151
Organoblei- und Organozink-Tagung, in Utrecht, 8. und 9. Mai 1969, N 319
Organometallic Chemistry Reviews, Section B: Annual Surveys, N 403
Organometallic Compounds, Vol. III, B 406
Organometallic Derivatives of Schiff's Base Metal Complexes, V 317
Organozinn-Verbindungen; Vortragstagung über –, in Frankfurt am Main, 14. November 1968, N 402

Organsko kemijska industrija OKI, Zagreb, 436
Osaka University, Faculty of Science, Department of Physics, N 506
Österreichisches Chemiefaser-Institut, Wien, N 251
Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, N 54
Österreichische Mineralölverwaltung, Wien, M 322
Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 2, B 258
OTH J.F.M. N 289
Outlines of Biochemistry, B 210
Oxaziridine, Diaziridine, Cyclische Diazoverbindungen, B 151
19-Oxoconopharyngine from *Conopharyngia jollyana*, 245
Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase, Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der –, 425
Oxydation, Oxygen and –, B 210
oxydativen Spaltung zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure, Beitrag zur –, 307
Oxygen and Oxydation, B 210
Ozeanographie 70; 1. ozeanologischer Kongreß, in Düsseldorf, Herbst 1970, N 506
Ozonide, Neues aus der Chemie der –, 392

P

P^{31} Nuclear Magnetic Resonance, B 381
PACHAL Z. N 251
Paint Industry, Treatise on Raw and Finished Materials of the –, B 383
PALOMO A.M. C 53
Patentrecht, B 406
Pattern Recognition, N 378
PEARSON P. V 202
Pentadienaldehyds, Photochemie eines –, 483; V 503
Peptide Chemistry, Techniques of Thin-Layer Chromatography in Amino Acid and –, B 510
Peptides, B 62
Peptidsynthese mit farbigen, am Ionenaustauscher fixierbaren Benzylestern, 375
Perkin-Elmer, Spectrophotometer, Modell 125, 191
– Elemental Analyzer, Modell 240, 191
– Bodenseewerke GmbH, N 378
Persäureester, Neues aus der Chemie organischer –, V 504
Petroleum Research Fund, V 202
PETRZILKA T. N 250
PFEIFFER R. M 57
PFIFFNER A. V 497
pflanzlichen Chromatophoren, Biosynthese in –, V 312
*p*H-Meter, Neues Transistor- – mit Batteriebetrieb, 152
Pharmaceutical Manufacturers Associations, International Federation of –, N 378
Pharmaceutical Sciences; 29th International Congress of –, in London, 8. bis 13. September 1969, N 148
Pharmaceutical Society of Great Britain, London, N 149
pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de chimie analytique organique, –, 16e série, B 98; 17e série, B 350
pharmacie et en chimie, Les méthodes statistiques en –, B 291
Phasentrennung von Polymergemischen, Zur –, 241
Phenalenium-Ionen, Über substituierte –, 33
(4-Phenyl-2-Thiazolyl) Acetone and its Enamines: Synthesis and NMR-Spectra, V 495
Phenylalanin-Hydroxylierung; Tetrahydropterine, Katalysatoren der –, V 51
Philips Petroleum Company, Internationales Technisches Zentrum in Brüssel, N 345
PHILIPSBORN W. VON, N 442
Phosphaten, Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure von fluorarmen und fluorreichen –, V 438
Phosphoranen, Pseudorotationen bei spirozyklischen –, 488
Phosphorsäure, Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und Wirkung der – von fluorarmen und fluorreichen Phosphaten, V 438
Phosphorus Chemistry; Topics in –, Vol. 5, B 381
Photochemie eines Pentadienaldehyds, 483; V 503
Photochemische Umlagerungen im Tricyclo-[4,2,1,$0^{2,5}$] Nonadien-System, V 502
Photochemische $2\sigma \rightarrow 2\pi$-Umwandlungen, V 502
Photochromie der Dehydrodianthrone; Zur –. PPP-Rechnungen, 473; V 500
Photoelastische Modellversuche an glasfaserverstärkten Kunststoffen, 160
Photographic Silver Halide Emulsions, The Mechanism of Chemical Sensitization of –, 353
Photographisches Institut der ETH, 288; C 147; N 54, 289, 402, 442
Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich, N 45, 94, 148, 204, 250, 289, 402, 442, 505; V 144
photokina (Internationale Weltmesse der Photographie) und II. Internationaler Kongreß für Film in Industrie und Technik, in Köln, 2. bis 4. Oktober 1968, N 251
Photopolymer Adhesion, Photoreproduction Process Based on –, V 144
Photoreproduction Process Based on Photopolymer Adhesion, V 144
Physical Chemistry, Programmed Introduction to General and –, B 151
Physical Chemistry of Surfaces, B 63
Physical Constants of Linear Homopolymers, B 381
Physical Organic Chemistry; Advances in –, Vol. 5, B 59
Physical Organic Chemistry, An Introduction to –, B 406
Physical Organic Chemistry; Progress in –, Vol. 4, B 60; Vol. 5, B 98
Physics; Advances in Chemical –, Vol. 12, B 349
Physik, Europäische Gesellschaft für –, N 443
physikalische Chemie; Allgemeine und –, Band II, B 324
Physikalische Gesellschaft, Europäische –, N 55
Physikalische Untersuchungen an vernetzten Hochpolymeren, 122
physique théorique et de physique mathématique; Traité de –, Vol. XXIV, B 256
Phytochemistry; Progress in –, Vol. 1, B 509
Pigments, B 210
PIKE D. V 311
Pilze; Obst, Gemüse, Kartoffeln, –, B 381
Pinacol-Pinacolone Type of Rearrangement Under Electron Impact, 88
PINO P. C 505
4-Piperidonen, Die Fischersche Indolsynthese mit 1,3-disubstituierten –, V 493
Max-Planck-Gesellschaft, N 378
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, M 321
Max-Planck-Institut für Kybernetik in Tübingen, N 378
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, Stuttgart, N 250; V 284
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, V 310
Max-Planck-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, C 250, 441
Planetensystems, Chemische Vorgänge bei der Entstehung des –, N 344; V 493
PLANTA L. VON, C 94
plasma sanguin, Une nouvelle méthode fluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique et son application au –, V 440
Plasma, The Application of – to Chemical Processing, B 348
Plast 68, in Mailand, 7. bis 10. Oktober 1968, N 94
Platinum Metals, Catalytic Hydrogenation over –, B 211
Polarität; Zu Fragen der –. Die Methode der Linearkombination der Wechselwirkungskräfte, 459
Polnische Akademie der Wissenschaften, Kommission für Analytische Chemie, N 94
POLONSKY JUDITH, N 250
Polyaddition, Vernetzung durch Diels-Alder- –, 219

Poly-α-Amino Acids, B 98
Polyäthylen, Orientierende Fluorisierungsversuche an –, 176
Polyazaheterozyklen, Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten – mittels Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie, 141
cis-Polybutadien, Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem –, 213
Polyketide Synthesis, V 310
Polymer Handbook, B 381
Polymer Science and Technology; Encyclopedia of –, Vol. 7, B 349; Vol. 8, B 511
Polymers, Crosslinking of – by Radiation, 153
Polymer, Die Struktur vernetzter –, 101
Polymerer, Synthese und Bildungsmechanismen vernetzter –, 111
Polymergemischen, Zur Phasentrennung von –, 241
Polymerisation, Über die proliferierende – in Vernetzungssystemen und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren, 157
Polymerisatlatices, Untersuchung über die Agglomeration von –, V 145
Polymetron AG, Glattbrugg, 152, M 321
polypeptides, Immunogenicity and antigenic site structure of synthetic –, V 316
Polypeptides as models for the tertiary structure of proteins, V 317
Polyurethane als Grundlage für elastomere Fasern, 164
Popcornpolymeren, Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an –, 157
Portmann A. 186
Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink, Zur Frage der –, 191
PPP-Rechnungen; Zur Photochromie der Dehydrodianthrone. –, 473; V 500
Practice of Gas Chromatography, The –, B 291
Praktikum, Chromatographisches –, B 292
präparative organische Chemie, Einführung in die –, B 61
Prat-Daniel, Département de dépoussiérage, Rueil (France), M 320
Préparation et réactions des dérivés de la pyrrolo [3,2-b] azépine et pyrrolo [3,2-c]-azépine, deux systèmes cycliques nouveaux, V 493
Pressures, Chemical Reactions at High –, B 61
Prijs B. 189, 434
Primärprozesse in der Strahlenchemie, 277
Primas H. C 53
Principles of Adsorption Chromatography, B 510
Principles of Chemistry, Basic –, B 257
Principles of Heterocyclic Chemistry, The –, B 207
Pringsheim P. C 147
Prinzbach H. N 443
Pro Aqua, Internationale Fachmesse, in Basel, 29. Mai bis 4. Juni 1969, N 378
– Fachtagung: Wasser und Luft in der Industrie, 28. bis 30. Mai 1969, N 378
Problèmes de chimie générale et de cristallochimie, B 208
Process Development, Chemical –, Part I, B 383
Processing, The Application of Plasmas to Chemical –, B 348
Profos P. M 321
Programmed Introduction to General and Physical Chemistry, B 151
Progress in Chemical Toxicology, Vol. 3, B 210
Progress in Gas Chromatography, B 512
Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 4, B 60; Vol. 5, B 98
Progress in Phytochemistry, Vol. 1, B 509
Progress in Reaction Kinetics, Vol. 4, B 61
proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen, Über die – und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren, 157
Propack, 2. Internationale Verpackungsausstellung, in Brüssel, 7. bis 13. Juni 1968, N 94
Proteins, The –, B 382
Protein, The Nerve Growth Factor – and its Subunits, V 143
proteins, Polypeptides as models for the tertiary structure of –, V 317
Proteins, Ribosomal – from *E. coli*, V 202
Protein Chemistry; Advances in –, Vol. 22, B 382
Protein Models for Conformational Studies, B 98
Prozesse, Chemische – in natürlichen Gewässern, 325
Pseudorotationen bei spirozyklischen Phosphoranen, 488
Psychopharmacological Agents, Vol. II, B 259
Push-Pull-Cyclobutadiens, Synthese eines –, 491
Pyridines, Pyrroles and –, B 349
[n]-(2,5)-Pyridinophanen, Synthese und Eigenschaften von –, V 493
Pyridinophanreihe, Zwei neue Ringsysteme der –, 139
Pyridinringen, Makrozyklen mit 2,6-überbrückten –, 306
Pyrroles and Pyridines, B 349
pyrrolo [3,2-b] azépine et pyrrolo [3,2-c]-azépine; Préparation et réactions de la –, deux systemes cycliques nouveaux, V 493

Q

qualitativen Analyse, Anleitung zur organischen –, B 509
Quantenchemie, Festkörperphysik und Quantenbiologie; International Summer Institute –, in Uppsala, 28. Juli bis 10. August, und in Beitostølen (Norwegen), 11. bis 31. August 1968, N 251
Quantentheorie, Einführung in die –, B 209
quantique, Théorie – de la réactivité chimique, B 256
Quantities and Units in Clinical Chemistry, B 255
Quantum Chemistry Series, Applied –, B 446
Quayle A. N 289
Qureshi H. V 312

R

Radiation, Crosslinking of Polymers by –, 153
Radiation Physics and Chemistry, International Journal for –, N 378
Radiation Research Reviews, N 251
Radikalionen; Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer –, B 257
Radikal-Ionen, Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer –, 293
Radioaktive Abfälle, B 407
Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie, B 61
Radio- und Reaktorchemie, Grundzüge der –, B 384
radioisotopes à courte période; Séparation sélective de – par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent, 487; V 503
Radioisotopenanwendung und Strahlenmessung in der Chemie, Fortschritte in der –, M 321
Radiolyse von Benzol–Brombenzol-Gemischen, Die –, 480; V 500
Radiolysis of Cyclohexane, Formation of Alkylcyclohexanes in the –, V 500
Raman-Spektroskopie heute, V 343
Rasche G. C 250
Rassat A. N 250
Räz J. C 377
Re G. del, 391
Reaction Kinetics, Progress in –, Vol. 4, B 61
réaction de succinate déshydrogenase, Mécanisme et stéréospécificité de la –, V 318
Reactions; 1,2-Cycloaddition –, B 259
réactions des dérivés de la pyrrolo [3,2-b]-azépine et pyrrolo [3,2-c] azépine; Préparation et –, deux systèmes cycliques nouveaux, V 493
Reactions, Energy Changes in Biochemical –, B 324
Reactions of Heterocyclic Compounds, The Structure and –, B 211
Reactions at High Pressures, Chemical –, B 61

Reactions, Substitution – in Aromatic Systems, 1
réactivité chimique, Théorie quantique et –, B 256
Reactivities and Nomenclature of Vinyl-Type Compounds, 261
Reagents for Organic Synthesis, B 98
Reaktion, Die katalytische – von alkylsubstituierten Heterozyklen mit NO, 437
Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin, Zur Cu^{2+}-katalysierten –, 433
Reaktionen an Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin, Säurekatalysierte –, 244
Reaktionen an Monohydroxicarotinoiden, Neuere Ergebnisse bei säurekatalysierten –, V 496
Reaktionen der organischen Chemie, B 209
Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, Synthese und –, 1, 9, 21, 33; M 55, 205
Reaktionsmechanismus, Über Kinetik und – der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase, 425
Reaktionsprodukte der säurekatalytischen Umsetzung von Dihydroxicarotinoiden, Die –, V 396
Reaktive Zwischenstufen beim Zerfall 5-gliedriger Heterozyklen, V 145
Reaktivität; Tetrazoverbindungen, ihre Synthese und –, V 49
Reaktorchemie, Grundzüge der Radio- und –, B 384
Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für – (EIR), Würenlingen, 487; M 321; N 402; V 503
Rearrangement of Methylthio-2-Propanol-1; The Formation, Synthesis and –, 337
REBER K. N 402, 442
Rechenautomaten in der chemischen Technik; 1. Europäisches Symposium über die –, in Schloß Tutzing am Starnberger See, 5. und 6. März 1968, N 55
Rechenmaschinengleichungen, Internationale vereinbarte – für die thermodynamischen Eigenschaften des Wasserdampfes, N 378
Reflection Spectroscopy, Internal –, B 99
Regìa federale degli alcool, Bern, V 441
REHBINDER, N 320
REICHSTEIN T. C 53, 505
Reinhaltung der Luft 1969; Kongreß und Ausstellung, in Düsseldorf, 13. bis 17. Oktober, N 148
relativistischer nephelauxetischer Komplex, Chemische Bindung und «–» in Übergangsmetallkomplexen, 469; V 498
résines échangeuses d'ions, Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des –, V 344
Resonance Spectroscopy, Magnetic –, B 60
RÉTEY J. N 250
Review of Modern Physics, B 99
Ribosomal Proteins from *E. coli*, V 202
RICHTER R.H.H. M 320
RICHTERICH R. M 321
RIEHL N. N 251
Ringsysteme der Pyridinophanreihe, Zwei neue –, 139
Ring-Verknüpfung, Selektive – in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie, 141
RISSMANN G. 491
ROBINS E. L. N 149
ROCHOW E.G. N 289
ROKA 1968, internationale Nahrungsmittelmesse, in Utrecht, 1. bis 5. April, N 55
ROLFF R. M 321
römischen Wandmalereien, Untersuchungen an –, 184
ROTH M. M 320
ROTTENKOLBER H. N 442, 505
Royal Military College, Physics Department, Shrivenham, Swindon, Wiltshire (England), 153
Royal Photographic Society, C 147
Royal Society, London, C 505
RÜCHARDT C. N 402
RUDOLF H. 186
Rüeger AG, Crissier-Lausanne, 408
RUFFY J. C 288
RUSCHIG H. N 54
Rutgers University, New Brunswick (New Jersey), C 94
RUTH M. M 322
RUTISHAUSER M. C 344
Ruzicka-Preis für Chemie, C 402
RYBACK G. V 318

S

Saboz A.L. M 321
SADRON C. N 402
8e Salon International de la Chimie et Congrès International du Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle, in Paris, 24. Mai bis 1. Juni 1968, N 250
Salpetersäure, Beitrag zur oxydativen Spaltung zyklischer Monoolefine mit –, 307
Sammlung Göschen, Band 689/698a, B 324
Sandoz AG, Basel, 64, 351, 352, 447, 448; C 94, 250; M 56; V 493
– Farbstoffe und Musterkarten, 64, 351, 352, 447, 448
– Laboratoires de chimie pharmazeutique, V 493
– Stiftung zur Förderung der medizinisch-biologischen Wissenschaften, C 250
– Symposium zum 50jährigen Bestehen des Pharma-Departements, M 56
sanguin, Une nouvelle méthode fluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique et son application au plasma –, 440
SAUER J. N 54
Säurekatalysierte Reaktionen an Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin, 244
säurekatalysierten Reaktionen an Monohydroxicarotinoiden, Neuere Ergebnisse bei –, V 496
säurekatalytischen Umsetzung von Dihydroxicarotinoiden, Die Reaktionsprodukte der –, V 496
SCF-MO Calculations on Fluoro Aromatic Compounds, V 48
SCHAETTI R.C. N 251
SCHAFFNER K. C 402
SCHANDA E. C 319
SCHENK P.A. N 251
SCHENKEL H.J. 238
SCHERRER R. C 53
SCHETTY G. N 442
Schiffsbaumesse; Internationale Technische und –, in London, 22. bis 30. April 1969, N 403
Schiff's Base Metal Complexes, Organometallic Derivatives of –, V 317
SCHILDKNECHT H. N 402
SCHILT H. C 288
Schmelzkäses, Die Erfindung des –, V 439
SCHMID H.R. N 251
SCHMID P. N 289
SCHMIDLIN H.-U. C 94
SCHMIDT E. N 94
SCHNEIDER W. N 288
Schnyder & Co. AG; Seifenfabrik Gebrüder –, Biel, C 53
SCHÖNBEIN C.F. 392; N 288
SCHRÖDER G. N 54, 94
Schulrat, Schweizerischer –, C 402; N 443
SCHULTHESS H.P. C 505
SCHULTHESS R. C 344
SCHULTZ, N 442
SCHULZ-DUBOIS E.O. C 148
SCHULZE-PILLOT G. M 321
SCHUMACHER E. 305
SCHUMACHER T. V 93
SCHWARZENBACH H.R. C 94
Schwefeltrioxid, Beitrag zur Kenntnis der Sulfonierung von Aromaten mit –, 40
Schweizer Mustermesse Basel, N 94, 250, 319, 378, 402, 506
Schweizerischer Abwasserfachleute, Verband –, V 92, 284

Schweizerischer Chemiker-Verband:
– Arbeitsmarktlage, M 56
– Arbeitstagungen, M 55
– BARFUSS F., Vorstandsmitglied, M 252
– Berufsbild: Der Hochschulchemiker, M 56
– Beziehungen zu befreundeten Organisationen, M 56
– BÖHLEN B., Vorstandsmitglied, M 252
– Budget 1968, M 57, 252
– BURRI W., Quästor, M 252
– *Chimia*, Bericht über die – im Jahre 1967, M 55, 56, 252
– – Comité de rédaction, C 53; M 56
– DÜNKELBERG E.A., Sekretär, M 252
– FERRERO A., Vorstandsmitglied, M 252

– Gäumann T., Vorstandsmitglied, M 252
– 48. Generalversammlung, in Burgdorf, 4. Februar 1967, M 55, 57, 252
– – Protokoll, M 252
– 49. Generalversammlung, in Schwerzenbach, 27. Januar 1968, M 57
– – Protokoll, M 252
– 50. Generalversammlung, in Basel, 1. Februar 1969, M 506
– Grob E., Präsident der Wissenschaftlichen Kommission, M 252
– Guyer A., Vorstandsmitglied, M 252
– 4. ILMAC 68 –, in Basel, 9. bis 14. September, 449; M 55, 57, 252, 320, 321, 345; N 54, 204, 319, 402, 403
– 5. ILMAC, Herbst 1971, N 402
– 3. Internationales Farbensymposium, in Interlaken, 16. bis 20 Mai 1967: Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, 1, 9, 21, 33; M 55, 205
– Jaag E., Mitglied der Redaktionskommission der *Chimia*, M 56
– Jahresbeitrag 1968, M 57, 252
– Jahresrechnung 1968, M 57, 252
– Jenny W., Vorstandsmitglied, M 252
– Koller P., Aktuar, M 252
– Lüthi Max, Präsident, M 252, 346
– Mitglieder, Neue –, M 56, 95, 252, 289, 403, 444
– Mitteilungen, M 55, 95, 205, 252, 289, 320, 345, 403, 444, 506
– Nachwuchsförderung, M 56
– Rey E., Vorstandsmitglied, M 252
– Rutishauser M., Vizepräsident C 344
– Schläpfer P., Quästor *ad interim*, M 252
– 1. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 1966, M 346
– 2. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 9. bis 12. September 1968, 449; M 55, 57, 252; N 54, 204, 319, 402, 403
– Sekretariat, M 252
– Simon W., Vorstandsmitglied, M 252
– Sonderheft «Prof. Dr. H. Hopff», M 56
– Sonderheft «Prof. Dr. A. Guyer», M 56, 252
– Stilli E., Rechnungsrevisor, M 252
– Supplementum zum Band 22 der *Chimia:* Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, 1; M 56, 205
– 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Brunnen, 7. und 8. September 1967, 101, 111, 122, 129, 153, 157, 164, 213, 219, 226, 230, 234, 239, 241, 242; M 56
– Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1967, Bericht über die –, M 55, 56, 57, 252
– Treffen, 1. Schweizerisches – für Chemie, 1966, M 346; 2. Schweizerisches –, in Basel, 9. bis 12. September 1968, 446; M 55, 57, 252; N 54, 204, 319, 402, 403
– Verbandsignet, M 346
– Verstorbenen Mitglieder, Unsere –, M 56
– Wahlen, M 57, 252
– Wintertagung 1967, in Burgdorf, 4. Februar: Probleme der Ernährung, 501; M 55
– Wintertagung 1968, in Schwerzenbach, 27. Januar: Besichtigung der Firma Inrescor und Kurzvorträge, M 57; Protokoll, M 252
– Wintertagung 1969, in Basel, 1. Februar: Korrosion und Schutz gegen Korrosion, M 506

Schweizerische Chemische Gesellschaft, 467, 469, 473, 477, 480, 483, 484, 487; M 56, 321, 346; N 344; V 48, 310, 493
– Sommerversammlung 1967, in Schaffhausen, 30. September, Nachtrag zum Bericht, V 48
– Sommerversammlung 1968, in Einsiedeln, 28. September, 467, 479, 473, 477, 480, 484, 487; N 344; V 493
– Winterversammlung 1968, in Basel, 24. Februar, V 310
Schweizerische chemische Industrie, 57, 95, 149, 205, 253, 289, 322, 346, 379, 404, 444, 507
Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, M 321, 346; N 54
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 203; M 56, 346; N 54; V 438
– Schweizerische Gesellschaft für Automatik, M 321, 346; N 54
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, 59, 97, 150, 206, 254, 291, 324, 348, 380, 405, 446, 508; M 320, 346; N 378
Schweizerische Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik, N 505
Schweizerisches Komitee für Chemie, M 56
Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil I, B 382
Schweizerische Lebensmittelbuchkommission, B 382
Schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft –, 449; M 320, 346; N 54
Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 48, 191, 193, 434, 466, 482, 484; C 203, 505; V 502, 503
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, N 344
Schweizerischer Schulrat, C 402; N 443
1. Schweizerisches Treffen für Chemie 1966, M 346
2. Schweizerisches Treffen für Chemie an der ILMAC 68, in Basel, 9. bis 12. September, 449; M 55, 57, 252, 320, 345; N 54, 204, 319, 402
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik (SVMT), M 346; N 442
Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, C 203; M 56; N 344
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, C 250; M 321, 346; N 54, 205, 506
Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, M 56
Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie, M 320, 346
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, M 346
Schwieter U. V 497
Schwyzer R. C 441; N 442
Sciences Naturelles, Société Vaudoise des –, N 54, 94, 250, 289, 402, 442, 505; V 145, 318
Scientific Innovation and Industrial Prosperity, B 62
Scientific Society of Mechanical Engineers, Budapest, N 204
Seibl J. V 318
Seidel K. N 289
Sel-Rex International S.A., Laboratoire de Recherche, Genève, M 321
Selected Readings in Analytical Chemistry, Vol. 1, B 349
Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie. Synthesen einiger Azasteroide, 141
Semenza G. N 250, 442
Sensitization, The Mechanism of Chemical – of Photographic Silver Halide Emulsions, 353
Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent, 487; V 503
SERAI (Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications de l'Industrie), N 443
Sesquiterpenester-Antibiotika, Zur Biosynthese der –, V 315
Seyferth, N 403
Shaw B.L. N 402, 442
Sheffield College of Technology, B 258
Sieber U. C 250
Siegfried W. N 442
Siegfried AG, Zofingen, 437
SIG, Neuhausen, V 93
Signer R. M 321, 423
Siegrist F. C 319
Silberjodid, Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die Bildung und das Kristallwachstum von –, 302
Silicone, Chemie und Technologie der –, B 381
Silver R.S. C 422
Silver Halide Emulsions, The Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic –, 353
Sina AG, Zürich, V 439
Singh K. 399
Société de chimie biologique, Paris, C 148
Société de Chimie Physique, N 345, 442
Société Chimique de Genève, N 94, 250, 289; V 344
Société Française de Radioprotection, N 148

Société fribourgeoise des sciences naturelles, C 53
Société Royale des Sciences de Liège, C 147
Société suisse de chimie, C 53
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, N 54, 94, 250, 289, 402, 442, 505; V 145, 318
Society of Chemical Industry, London, N 54
Solutions, Minerals and Equilibria, B 324
solutions aqueuses, Equilibre des minéraux et de leurs –, B 324
solutions très diluées de chromate, Etude spectrophotométrique des – dans l'acide sulfurique concentré, V 503
SOMOGY J.C. C 402
Sorbentien, Die Wasserdampf-Sorptionsisothermen fester –, 409
Sorptionsmessungen, Die Methodik der Wasserdampf- –, B 255
Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel, Haltbarkeit und –, B 510
SOVA O. M 322
Spaltung, Beitrag zur oxydativen – zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure, 307
Spannungsrißkorrosion, Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, in Frankfurt am Main, 25. und 26. April 1968, N 204
Spectra, Infrared – and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1}, B 511
Spectrometric Identification of Organic Compounds, B 59
spectrométrique, Identification – des composés organiques, B 291
spectrophotométrique, Etude – des solutions très diluées de chromate dans l'acide sulfurique concentré, V 503
Spectroscopy, Internal Reflection –, B 99
Spectroscopy, Magnetic Resonance –, B 60
Spectroscopy in Surface Chemistry, Infrared –, B 209
Spectroscopy, Ultra-Violet and Visible –, B 256
Spektren von Acetaldehyd, Kristall- –, V 498
Spektren, Diskussion von optischen – und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen, 469; V 498
Spektrometertagung in Bern, 16. bis 18. September 1968, N 344
Spektroskopie, Raman- –, heute, V 343
Spektroskopie, Theorie und Experiment in der ESR- – aromatischer Radikal-Ionen, 293
Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, B 509
Spektrum, Die spektralen Kernresonanzparameter von Verbindungen mit analysiertem –, B 383
Spektrums von Nitroacetonitril, Aufstellung eines Modells für die Berechnung des Mikrowellen- –, V 499
spirituosi, Determinazione dei fuseloli nelle bevande alcoliche e nei –, V 411
Spirohexans, Notiz zur Darstellung des –, Spirozyklische Verbindungen, 193
spirozyklischen Phosphoranen, Pseudorotationen bei –, 488
Spirozyklische Verbindungen, 193, 340
Spon's Chemical Engineering Series, B 61
Staatsanwaltschaft Basel-Stadt, Kriminaltechnische Abteilung, 194
STÄHELIN-MÄGLIN M. C 377
STAHL E. M 321
STAMMBACH U. C 148
Stanford Research Institute, N 345
Stanford University School of Medicine, Palo Alto (Kalifornien), V 143
Station fédérale d'essais de chimie agricole, Liebefeld-Bern, M 320
statistiques, Les méthodes – en pharmacie et en chimie, B 291
STAUDE H. N 289
STEINEMANN S. C 505
STEINER A. C 250
STEINHOFER A. 283, 340
Stereochemische Untersuchungen mit chiral markiertem Glycin, V 494
Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff-Chrom- und Kobaltkomplexen, V 51
Stereochemistry of Macromolecules; The –, Vol. 3, B 510
Stereochemistry; Topics in –, Vol. 1/2, V 255
stéréospécificité de la réaction de succinate déshydrogenase, Mécanisme et –, V 318
Steringlykosiden, Zur enzymatischen Bildung von – durch Partikelfraktionen aus Blättern von Lattich und Spinat, 46
Steroidalkaloide, Weitere synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der –, V 498
STILLI E. 233
STOFFEL W. C 402
Stofftrennung, Moderne Methoden der –, M 321; N 402
STOLL A. C 94
STOLL W.G. 288
Stouffer-Preis für wissenschaftliche Verdienste auf medizinisch-biologischem Gebiet, C 441
Strahlen, Die Begründung der Elektrochemie und Entdeckung der ultravioletten –, B 258
Strahlenchemie, Primärprozesse in der –, 277
Strahlenmessung, Fortschritte in der Radioisotopenanwendung und in der Chemie, M 321
Strahlenschutzkongreß; 1. Europäischer –, in Menton (Frankreich), 9. bis 11. Oktober 1968, N 148
STRASSEN V. C 250
STRASSMANN F. C 377, 442
STROHRMANN G. M 321
Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds, The –, B 211
Struktur und Funktion; Biophysikalische Grundlagen von –, Band I, B 509
Struktur und Stabilität von binuklearen Komplexen in wäßriger Lösung; Kupferkomplexe von Bisamiden: –, 90
Struktur vernetzter Polymerer, Die –, 101
Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid, 436
Strukturprobleme und Transportprozesse in konzentrierten Elektrolytlösungen und in Salzschmelzen; Tagung in Montpellier (Frankreich), 17. bis 19. September 1968, N 345
STUCKELBERG DE BREITENBACH E.-C. G., C 148
STUMM W. N 204
substituierte Phenalenium-Ionen, Über –, 33
Substitution Reactions in Aromatic Systems, 1
succinate déshydrogenase, Mécanisme et stéréospécificité de la réaction de –, V 318
Sulfonierung von Aromaten mit Schwefeltrioxid, Beitrag zur Kenntnis der –, 40
Surface 69 (Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung), in Basel, N 506
Surface Chemistry, Infrared Spectroscopy in –, B 209
Surfaces, Physical Chemistry of –, B 63
SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), N 251
SVCC (Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen), C 203; M 56; N 344
SVEC H.J. N 289
Swedish Fire Protection Association, N 319
4. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Brunnen, 7. und 8. September 1967, 101, 111, 122, 129, 153, 157, 164, 213, 219, 226, 230, 234, 239, 241, 242; M 56
Synthese und Bildungsmechanismen vernetzter Polymerer, 111
Synthese und Eigenschaften von [n]-(2,5)-Pyridinophanen, V 493
Synthese juvenilhormonaktiver Verbindungen, V 497
Synthèse de nouvelles N-glycidylamides cycliques, 242
Synthese eines Push-Pull-Cyclobutadiens, 491
Synthese von rac. Nootkaton, Die –, V 497
Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, 1, 9, 21, 33; M 55, 205
Synthese und Reaktivität; Tetrazoverbindungen, ihre –, V 49
Synthesen einiger neuer Azasteroide, 141
Synthesen in der Chloramphenicol-Reihe, V 494
Synthesen mit Kohlenmonoxid, B 259
Syntheses, Organic –, Vol. 46/47, B 508
Synthesis of Haschisch Ingredients, Total –, V 285
Synthesis of Some Natural Products, Biogenetic-Type –, V 310
Synthesis and NMR-Spectra; (4-Phenyl-2-Thiazolyl) Acetone and its Enamines: –, V 495

Synthesis of 19-Norsteroids: 13-Aminosteroids, 84
Synthesis; Organic – *via* Metal Carbonyls, Vol. 1, B 405
Synthesis and Properties of Hydrophilic Gels, 239
Synthesis, Reagents for Organic –, B 98
Synthesis and Rearrangement of Methylthio-2-Propanol; The Formation, –, 337
synthetic polypeptides, Immunogenicity and antigenic site structure of –, V 316
synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Steroidalkaloide, Weitere –, V 498

T

TABACCHI R. 338
Table of Isotopes, B 99
TAM S.W. 437
TANNENBERGER H. N 204
TAUDT H. N 442
Tautomerie, Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels Azidoazomethin-Tetrazol- –, 141
TAVEL P. VON, C 203; M 321
Technical Data, Interpretation of –, B 291
Technical University of Denmark, Lyngby, Institute of Organic Chemistry, N 403
Technik; Alternativen für die Zukunft der –, Vortrag am Deutschen Ingenieurtag 1969, N 442
Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der – (SVMT), M 346; N 442
Technikgeschichte, Neuer Preis für –, N 55
Technikum Burgdorf, C 344
Technikum Winterthur, 184; C 250
Technique of Organique Chemistry, Vol. XII, B 257
Techniques of Thin-Layer Chromatography in Amino Acid and Peptide Chemistry, B 510
Technion, Department of Chemistry, Haifa, N 54
technischen Chemie; Ullmanns Encyklopädie der –, 18. Band, B 208; Band 2/2, B 406
technischen Fortschritts, Der Mensch im Zeichen des –, M 320, 346
Technische Hochschule Braunschweig, Institut für Theoretische Physik, N 54
Technische Hochschule Darmstadt, C 53; N 148
Technische Hochschule Karlsruhe, Institut für Organische Chemie, 392, N 54, 94, 288, 505; V 146
Technische Hochschule München, 65, 277; N 251
– Institut für Radiochemie, 277
– Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut, 65
Technisch-Physikalische Monographien, Band 21, B 255
Technokontroll Emil Eschbach AG, Zürich, 152
Technologie der Siolicone, Chemie und –, B 381
Technologie vernetzender Kunststoffe, 129
Technology; Encyclopedia of Chemical –, Vol. 12, B 62; Vol. 13, B 99; Vol. 14, B 348; Vol. 15, B 511
Technorama der Schweiz, Wissenschaft und Technik in lebendiger Schau, N 148
TEMPUS P. M 321
Terminologie Chimique franco-anglaise, B 510
Terpene, Zur Biosynthese zyklischer –, V 315
Tetrahydropterine, Katalysatoren der Phenylalanin-Hydroxylierung, V 51
Tetrazoverbindungen, ihre Synthese und Reaktivität, V 49
Texas Technological College, B 60
Textil-Rundschau, C 203
Textilien, Appretur der –, B 97
Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen, 293
Theorie der Molekülspektren, B 258
Théorie quantique de la réactivité chimique, B 256
thermische Verfahrenstechnik, Einführung in die –, B 208
Thermodynamik der Ionenpaarbildung, Die –, 477; V 500
Thermometer für die chemische und petrochemische Industrie, 408
Thiemig-Taschenbuch, Band 27, B 407
Thin-Layer Chromatography, B 257
Thin-Layer Chromatography, Cumulative Bibliography I (1965–1967), 64
Thin-Layer Chromatography, Techniques of – in Amino Acid and Peptide Chemistry, B 510
Tin Research Institute, London, N 402
TISSIÈRES A. N 54, 94
Titration in Non-Aqueous Media, B 348
Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, B 381
Topics in Stereochemistry, Vol. 1/2, B 255
Total Synthesis of Haschisch Ingredients, V 285
Toxicology, Progress in Chemical –, Vol. 3, B 210
traité de Chimie minérale; Nouveau –, tome XVII/1, B 61; tome XV/4, B 510; tome VIII/1, B 511
Traité de physique théorique et de physique mathématique, vol. XXIV, B 256
Transportvorgänge in anorganischen nichtmetallischen Werkstoffen und Struktur dieser Stoffe; Tagung in Mainz, 11. April 1969, N 505
TRAUT R. V 202
Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 7, B 99; Vol. 8, Part 1, B 512; Part III, Vol. I: Analytical Chemistry in Industry, B 292
Treatise on Coatings, Vol. 1, Part 1, B 383
Treffen für Chemie, 1. Schweizerisches – 1966, M 346
Treffen für Chemie; 2. Schweizerisches –, in Basel, 9. bis 12. September 1968, 449; M 55, 57, 252, 320, 345; N 54, 204, 319, 402
TRÉMILLON B. N 289
Trends in Chemical Engineering, 368
1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene, Über die vermeintlichen –, 86
Tricyclo [3,3,1,$0^{1,5}$] nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester, 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,1,$0^{1,5}$] nonan- und 3,7-Dithia-tricyclo [3,3,2,$0^{1,5}$] decan, 430
Tricyclo [4,2,1,$0^{2,5}$] Nonadien-System; Photochemische Umlagerungen im –, V 502
trypsinkatalysierten Esterhydrolyse, Über die Spezifizität allosterischer Effektoren bei der –, V 497
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Polarographisches Institut J. Heyrovský, Prag, M 320
Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, N 378
Tschechoslowakische wissenschaftliche Gesellschaft, N 55
Tschechoslowakische wissenschaftlich-technische Gesellschaft für Wasserwirtschaft, N 345, 378
Turiner Internationales Zentrum für berufliche Weiterbildung technischer Fach- und Führungskräfte, N 319
TÜRKÖLMEZ S. M 320

U

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 18. Band, B 208; Band 2/2, B 406
Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, B 256
ultravioletten Strahlen, Die Begründung der Elektrochemie und Entdeckung der –, B 258
UMBRICHT V. M 320, 346
Umlagerungen im Tricyclo [4,2,1,$0^{2,5}$] Nonadien-System; Photochemische –, V 502
Umsetzung von Dihydroxicarotinoiden, Die Reaktionsprodukte der säurekatalytischen –, V 496
Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen, V 50
$2\sigma \rightarrow 2\pi$-Umwandlungen, Photochemische –, V 502
UNESCO, N 251
– Wissenschaftlicher Preis der –, C 442
Ungarische Akademie der Wissenschaften, N 378
ungesättigten Verbindungen, Umsetzungen mit –, V 50
UNIDO (Organisation für industrielle Entwicklung der Vereinten Nationen), N 251
Union Carbide European Headquarters S.A., Genève, N 149

Union Carbide European Research Association, Brüssel, N 289
Union Carbide, neue chemische Anlage in Antwerpen, N 443
Units, Quantities and – in Clinical Chemistry, B 255
Università di Perugia, Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, N 505
Universität Abidjan (Elfenbeinküste), C 53
Universität Basel, 92, 189, 285, 434, 484; C 402, 505; V 49, 93, 503
– Institut für Anorganische Chemie, 92, 189, 285, 434; C 442, 505
– Institut für Farbenchemie 285; V 49
– Institut für Organische Chemie, 285, 484; V 503
– Medizinische Universitätsklinik, Gerinnungsphysiologisches Laboratorium, C 505
– Pharmazeutisches Institut, 285
– Pharmazeutisch-Chemisches Kolloquium, V 93
Universität Berlin, Physikalisches Institut, C 147
Universität Bern, 48, 140, 143, 185, 186, 193, 245, 247, 249, 285, 286, 307, 325, 409, 423, 492; C 94, 148, 203, 288, 319, 344, 377, 402; M 321, 441; N 54, 378, 506; V 312, 315, 439, 497, 503
– Abteilung für Kristallographie, N 378
– Chemisches Institut, V 312
– Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie, 286
– Institut für angewandte Physik, C 319
– Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 186, 193, 285, 325; C 94, 203; N 54; V 503
– Institut für Lebensmittelchemie, V 439
– Institut für Organische Chemie, 48, 140, 143, 245, 247, 249, 307, 409, 423, 492; M 321; V 315, 496
– Institut für theoretische Physik, C 203
– Laboratorium für Elektronenmikroskopie, 186; C 203
– Laboratorium für Röntgenspektroskopie, 185, 186
– Medizinische Fakultät, C 288, 344, 441
– Medizinisch-Chemisches Institut, 286; M 321
– Pharmazeutisches Institut, 286
– Physiologisches Institut, C 319, 344
Universität Bonn, Organisch-Chemisches Institut, N 204; V 93, 399
Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Organische Chemie, 194, 284, 340, 343, 432
Universität Frankfurt am Main, 377; N 289
– Institut für Organische Chemie, 377
– Institut für physikalische Chemie, N 289
Universität Freiburg im Breisgau, Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen am Biologie-Departement, V 312
Universität Göttingen, N 94, 251, 288, 289
– Institut für Anorganische Chemie, N 251
– Institut für Organische Chemie, N 94, 288, 289
Universität Graz, C 288
Universität Greifswald, Institut für Organische Chemie, 86
Universität Heidelberg 491; C 53; N 402
– Institut für Anorganische Chemie, N 288
– Institut für Organische Chemie, 491; N 402
Universität (Technische Hochschule) Karlsruhe, Institut für Organische Chemie, 392; N 54, 94, 288, 505; V 146
Universität Kiel, 1. Medizinische Klinik, M 320
Universität Köln, 21, 437; C 402; N 54, 94, 442
– Institut für Anorganische Chemie, N 54, 94
– Institut für Organische Chemie, 21, 437; N 442
– Institut für Physiologische Chemie, C 402
Universität Kyoto (Japan), N 289
Universität Ljubljana (Jugoslawien), Institut für organische Chemie, 142
Universität München, N 54, 505; V 145
– Chemisches Laboratorium, N 54
– Institut für Organische Chemie, N 505; V 145
Universität Münster (Westfalen), Institut für organische Chemie, N 402; V 504
Universität Rostock (DDR), Sektion Chemie, Fachbereich Technische Chemie, 438
Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 79; M 321
– Institut für Anorganische Chemie, 79
– Institut für Pharmakognosie und analytische Phytochemie, M 321
Universität Stuttgart, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, 111
Universität Tübingen, C 344
Universität Uppsala, N 251
Universität Wien, Institut für physikalische Chemie, 157
Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie, 33
Universität Zürich, 287, 449; C 250, 344, 402, 441, 505; M 320; N 250, 442; V 51, 93, 312
– Gerichtlich-Medizinisches Institut, Chemische Abteilung, 449; M 320
– Institut für Biochemie, N 250, 442
– Institut für Pharmakologie und Biologie an der Veterinärmedizinischen Fakultät, C 250, 402
– Organisch-Chemisches Institut, 287; V 51, 312; N 442; V 498
– Organisch-Chemisches Kolloquium, V 93
– Physikalisch-Chemisches Institut, 287
Universitäts-Frauenklinik, Bern, M 320
Université de Fribourg, 286; C 52, 402, 505
– Institut de chimie inorganique et analytique, 286
– Institut de chimie organique, 286
Université de Genève, 286, 488; C 94; N 54, 55, 94, 443; V 202, 440, 503
– Ecole de Physique, N 55
– Institut de Biologie Moléculaire, V 202; N 54, 94
– Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale, 286
– Laboratoire de chimie et d'électrochimie, 286
– Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique, 286, 488; V 503
– Laboratoire de chimie physique, 286
Université de Grenoble, N 250
Université de Lausanne, 286, 459, 482; C 53, 148, 288, 442, 505; M 252; N 344, 443; V 494, 497, 500, 501, 502
– Faculté de Médecine, C 53
– Institut de biochimie, 286; C 53
– Institut de chimie minérale et analytique, 286; N 443
– Institut de chimie organique, 286; N 344, 443; V 494, 497
– Institut de chimie physique, 459, 482; N 443; V 500, 501, 502
– Institut d'électrochimie et de radiochimie, N 443
Université Libre de Bruxelles, 88, 246; N 95, 443
– Organic Chemistry Department, 88, 246
Université de Montpellier, Faculté des Sciences, N 403
Université de Neuchâtel, 338; C 319; N 250
– Institut de chimie, 338; N 250
Université de Paris, N 54, 289; V 344
– Laboratoire de chimie quantique, Institut de biologie physico-chimique, N 54
University Chemistry, B 381
University of California (Berkeley), C 250, 442
University of California, Davis, B 210
University of Chicago, N 344; V 493
University of Edinburgh, B 211
University of Florida, N 251
University Hospital, Uppsala, Department of Clinical Chemistry, M 321
University of Leeds (England), School of Chemistry, B 210; N 402, 442
University of Liverpool, Robert Robinson Laboratories, V 313
University of Newcastle (England), Department of Chemical Engineering, 368
University of Notre Dame, Notre Dame (Indiana), Department of Chemisty, N 54, 94; V 201
University of Nottingham (England), C 148
University of Southern Mississippi, Hattiesburg, B 383
University of Sussex, Brighton (England), Chemical Laboratory, 1; V 310
University of Technology, Loughborough (Leicestershire), Organic Chemistry Laboratory, V 314

University of Texas, Austin, V 48
University of Wisconsin (USA), C 441
Untersuchungen an römischen Wandmalereien, 184
Uranium (compléments), B 510
Uranprospektion und -schürfung in der Schweiz; Stand der –, 3. Kolloquium der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, in Bern, 11. Februar 1969, N 506
Utrechter Messen, N 55, 506

V

V; Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und – in Gesteinen, 484; V 503
Vakuum, Deutsche Arbeitsgemeinschaft –, N 505
Vakuumphysik und -technik, Schweizerische Gesellschaft für –, N 505
Vakuumtrennmethoden, Vakuumprobleme in der Kern-, Hochenergie- und Plasmaphysik; Tagung in Basel, 27. und 28. März 1969, N 505
Valinomycin; Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit –, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität, 189
Vaudoise, Société – des Sciences Naturelles, N 54, 94, 250, 289, 402, 442, 505; V 145, 318
VDE (Verband Deutscher Elektrotechniker), N 505
Veeger C. V 318
Veränderung fetthaltiger Lebensmittel bei deren Lagerung, V 438
Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes beim Weideaustrieb, Über –, V 438
Verband der Chemischen Industrie der Deutschen Bundesrepublik, 83
Verband für die Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer – (SVMT), M 346; N 442
Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 92, 284
Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer –, C 203; M 56; N 344
Verein Deutscher Eisenhüttenleute, N 402
Verein Deutscher Ingenieure (VDI), N 55, 148, 442
– Fachgruppe Energietechnik, N 378
Verein Österreichischer Chemiker, N 54
Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum Technorama, N 148
Verein Ungarischer Chemiker, N 204, 377
Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, C 250; M 321, 346; N 54, 205, 506
Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, M 321, 346; N 54
Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische –, M 56
Vereinigung für klinische Chemie, Schweizerische –, M 320, 346
Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische –, M 346
Verfahrenstechnik, Einführung in die thermische –, B 208
Verfahrenstechnik, Mechanische –, B 255
Vergütung von Kunststoffen, 176
vernetzender Kunststoffe, Technologie –, 129
vernetzter Cellulose, Beitrag zur Konstitutionsaufklärung –, 242
Vernetzte Hochpolymere, 101, 153, 213; M 56
vernetzten Hochpolymeren, Physikalische Untersuchungen an –, 122
vernetzter Polymerer, Die Struktur –, 101
vernetzter Polymerer, Synthese und Bildungsmechanismen –, 111
Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition, 219
Vernetzung von Cellulose, Reversible – als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften, 230
Vernetzungssystemen, Über die proliferierende Polymerisation in – und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren, 157
Versammlungen, Kongresse, V 48, 92, 143, 201, 284, 310, 343, 399, 438, 493
Versuchsanstalt, Eidgenössische Materialprüfungs- und –, 288; C 94, 203; N 442
– Abteilung C, N 345
Verteilung von Masse und Ladung bei der Kernspaltung, Über die –, V 503
Viganello-Preis für Krebs- und Kreislaufforschung 1967, C 53
Viscontini M. C 148
Visible Spectroscopy, Ultra-Violet and –, B 256
Voacanga chalotiana Pierre ex Stapf.; Dehydrovoachalotine, a minor base from –, 87
Vogel E. N 442
Volksgezondheit voor de Hygiene van het Milieu, Leidschendam (Niederlande), M 320
Volkswagenwerk, Stiftung –, 83, 194, 343, 377
Vorträge, N 54, 94, 204, 250, 288, 402, 442, 505

W

Waddington G. N 55
Wagener W. C 53
Waidelich W. N 148
Waldesbühl T. C 505
Walter P. C 288
A. Wander AG, Forschungslaboratorium, Bern, M 320
Wandmalereien, Untersuchungen an römischen –, 184
Wartburg J.-P. von, C 94, 441
Waser P. N 204
wasserarmer Lebensmittel, Haltbarkeit und Sorptionsverhalten –, B 510
Wasserdampfkonferenz, Internationale – 1963, N 378
Wasserdampf-Sorptionsisothermen fester Sorbentien, Die –, 409
Wasserdampf-Sorptionsmessungen, Die Methodik der –, B 255
Wasserstoffperoxid, Zur Cu^{2+}-katalysierten Reaktion zwischen – und Hydrazin bzw. Hydroxylamin, 433
Water Pollution Research, International Association on –, N 345
Wechselwirkungskräfte, Die Methode der Linearkombination der –, 459
Weideaustrieb, Über Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes beim –, V 438
Weidmann S. C 344
Wein, Bestimmung und Vorkommen von 2,3-Dihydroxy-2-methylbuttersäure in –, V 440
Welthungersnot. Ist die – unvermeidlich? B 210
Werder-Medaille und -Preis 1961, C 203
Werner H. C 344
Wertigkeit des Kobalts in Azofarbstoffkomplexen, Über die –, V 495
Wesslau A. N 54
Westphal H. C 53
Weyde Edith, N 402
WFEO (Weltverband der Ingenieur-Organisationen), N 251
Wichterle O. N 205
Heinrich-Wieland-Preis, C 53
Wild H. M 57
Wirkung der Phosphorsäure von fluorarmen und fluorreichen Phosphaten, Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und –, V 438
Wirtschaft, 57, 95, 149, 205, 253, 289, 322, 346, 379, 404, 444, 507
wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der –, 48, 191, 193, 434, 466, 482, 484; C 203, 505; V 502, 503
Wissenschaftlicher Preis der UNESCO 1968, C 442
Wissenschaftspreis der Stadt Basel, C 505
Wissenschaftsrat, Schweizerischer –, N 506
Woker Gertrud, C 402
Woodward R. B. N 250
Wyler H. N 443

Y

Yale University, New Haven (Connecticut), C 442; N 443
Yalpani M. V 311

Z

Zeiss H.H. N 443
Carl-Zeiß-Werke, Oberkochen (Württemberg), M 320; N 94, 250, 403
Zerfall 5gliedriger Heterozyklen, Reaktive Zwischenstufen beim –, V 145
Zeylemaker W.P. V 318
Zimmerli-Voorhees A. C 94
Zinc and Cadmium, The Organic Compounds of –, B 98
Zink, Zur Frage der Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/–, 191
Zinn-Informationsbüro, Düsseldorf, N 402
Zinns, Die Organische Chemie des –, B 63
Zirkulardichroismus, Grundlagen und Anwendungen auf die Konformationsanalyse, V 93
Zschokke H.P. C 148
Zucker, Biosynthese verzweigtkettiger –, V 312
Zwischenstufen, Reaktive – beim Zerfall 5gliedriger Heterozyklen, V 145

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 1 1968 Pag. 1–64

Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie

Vom 16. bis 19. Mai 1967 fand in Interlaken (Schweiz) das vom Schweizerischen Chemiker-Verband veranstaltete

3. Internationale Farbensymposium

statt. Alle an dieser Arbeitstagung gehaltenen Vorträge waren dem obengenannten Thema gewidmet. Vier der Hauptvorträge wurden am 19. Mai für ein erweitertes Auditorium gehalten. Sie finden sich nachfolgend abgedruckt. Für die übrigen Vorträge sei auf das demnächst im Verlag Sauerländer erscheinende Supplementum zum Band 22 der *Chimia* hingewiesen: *3. Internationales Farbensymposium. Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie.* Es enthält alle am Symposium vorgetragenen Arbeiten, teils *in extenso*, teils in gekürzter Form. Das Supplementum kann direkt beim Verlag oder durch den Buchhandel bezogen werden.

Substitution Reactions in Aromatic Systems

By R. Taylor

The Chemical Laboratory, The University of Sussex (England)

Summary

Quantitative aspects of recent developments in theories of electrophilic aromatic substitution are reviewed, and it is shown how better understanding of these theories can help to predict with greater accuracy, optimum conditions for maximum yield of a required product in a given substitution.

Particular reference is made to the acid-catalysed hydrogen-exchange reaction as a tool for diagnosing new electronic effects, and to its usefulness in predicting isomer product ratios in other substitutions. In relation to this, new quantitative work on the electrophilic substitution of some derivatives of naphthalene is described in some detail.

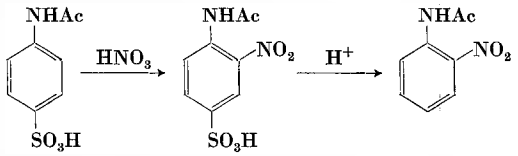
Some recently elucidated factors which affect the *ortho: para*-ratios are described and the need to consider strain as a factor in controlling isomer ratios in substitution of aromatics possessing cyclic side-chains is emphasized.

The broad aims of a preparative organic chemist can perhaps be summarized as the production of (i) new compounds, (ii) previously known compounds with improved purity, and (iii) previously known compounds by easier and more economic routes. Theories of electrophilic substitution are useful to the preparative chemist primarily if they help to fulfil these aims. Recent theoretical developments which bear on these requirements concern the Hammett equation, the *ortho:para*-ratio, and strain effects, and may be conveniently considered under these headings.

Electrophilic substitution reactions of aromatic compounds may be conveniently subdivided into the following four categories,[1] and in each of these a substituent in the ring is replaced by another and leaves without the electrons which formerly bonded it to the ring:

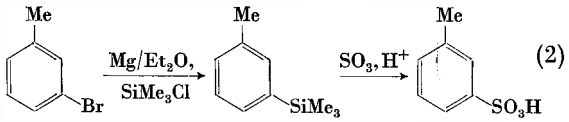
(i) Reactions in which hydrogen is replaced by some other substituent, e.g. in nitration, halogenation, and sulphonation. These reactions are the best known for they are still the most useful from the preparative viewpoint.

(ii) Reactions in which hydrogen replaces some other substituent. These are less well known but have considerable synthetic usefulness, particularly in that a group used for blocking a given site in the aromatic ring can subsequently be removed e.g. in protodesulphonation (1).



(1)

(iii) Reactions in which one substituent replaces another and neither is hydrogen. These are the subject of more recent studies in electrophilic aromatic substitution and sulphodisilyation (2) is an example of their preparative usefulness.[2]



(2)

[1] R.O.C. Norman and R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1965.

[2] C. Eaborn and T. Hashimoto, *Chem. & Ind. 1961*, 1081; R. W. Bott, C. Eaborn and T. Hashimoto, *J. Chem. Soc. 1963*, 3906.

The product *m*-methylbenzenesulphonic acid is otherwise difficult to obtain.

(iv) Reactions in which hydrogen replaces hydrogen. The kinetics of these hydrogen-exchange reactions are followed by using hydrogen in isotopic forms and following changes in the deuterium or (more usually nowadays) the tritium content of the aromatic by means of infra-red or scintillation counting techniques, respectively. These reactions are apparently synthetically useless and have therefore received less attention than they deserve, for in fact studies of these reactions can lead to very useful information and some of the recent developments in electrophilic substitution are described below with particular reference to the hydrogen-exchange reaction.

The Hammett Equation

The Hammett Equation (3) has been successfully applied to electrophilic substitution by H.C. BROWN and his co-workers,[3]

$$\log \frac{k}{k_0} = \varrho\sigma \qquad (3)$$

by employing modified sigma values (derived from the S_N1 solvolysis of *t*-cumyl chlorides, $ArCMe_2Cl$) and designated σ^+, which take account or resonance interactions which are virtually absent in the standard reaction, ionisation of benzoic acids. They are applicable to reactions which have electron-deficient (i.e. positively-charged) transition states.

The modified equation can, like the original, be separated into two forms appropriate for *meta*- and *para*-substitutions:

$$\log f_p = \varrho\sigma_p^+ \qquad (4)$$

$$\log f_m = \varrho\sigma_m^+ \qquad (5)$$

where f_p and f_m are the partial-rate factors for *para*- and *meta*-substitution, respectively. Eq. (4) – eq. (5) gives eq. (6) and hence eq. (7),

$$\log f_p - \log f_m = \varrho\,(\sigma_p^+ - \sigma_m^+) \qquad (6)$$

$$\log \frac{f_p}{f_m} = \varrho \times \text{constant} \qquad (7)$$

from which it follows that if the same products can be obtained by reaction with electrophiles of differing reactivity, in order to obtain the maximum amount of any one product (the *para* say) one requires f_p/f_m and hence ϱ to be at a maximum which corresponds to the use of the least reactive electrophile and the lowest temperatures. This is illustrated in Table 1 by the data for hydrogen-exchange of toluene under various conditions.

[3] H.C. BROWN and L.M. STOCK in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. V. GOLD, Academic Press, London 1963, p. 35.

Table 1. Hydrogen-exchange of Toluene

A*	Conditions	$-\varrho$	Ref.
2	aq. H_2SO_4, 25°	~ 7.7	[4]
1.3	CF_3COOH, 70°	~ 8.5	[5]
0.13	liquid HBr, 25°	~11.5	[6]

* Percentage of hydrogen-exchange at the *meta*- and *para*-positions which occurs at the *meta*-position.

The percentage of *meta*-substitution clearly decreases as the ϱ-factor for the reaction increases. This is obviously important for reactions of preparative importance in view of the difficulty of separating *meta*- and *para*-compounds from each other. The data[7] in Table 2 shows how the percentage of *meta*-derivative can be minimised by choice of reagent in chlorination of toluene.

Table 2. Chlorination of Toluene

% *meta* in *meta*, *para*-mixture	Conditions	$-\varrho$
5	Cl^+	~ 6.0
0.6	Cl_2/HOAc	~ 9.5
0.09	Cl_2/$MeNO_2$	~13.0

By similar reasoning, in the absence of secondary resonance, or steric effects, one should be able to manipulate the reaction conditions in order to obtain the optimum *ortho*:*para*-ratio in benzene derivates or the optimum α:β-ratio in naphthalene derivatives. The data in Table 3 shows how the percentage of reaction at the β-position in hydrogen-exchange of naphthalene can be altered by varying the reagent.

Table 3. Hydrogen-exchange of Naphthalene

% reaction occurring at the β-position	Conditions	$-\varrho$	Ref.
14.4	aq. $HClO_4$/CF_3COOH, 25°	~ 8.0	[8]
11.5	CF_3COOH, 70°	~ 8.5	[9]
2.9	liquid HBr, 25°	~11.5	[6]

Recent data[10,11] for nitration of naphthalene by nitric acid in acetic acid (Table 4), shows that this technique can be applied to reactions of preparative importance. In this example the reactivity of the electrophile is decreased by lowering the temperature.

[4] C. EABORN and R. TAYLOR, *J. Chem. Soc. 1960*, 3301.
[5] R. BAKER, C. EABORN and R. TAYLOR, *J. Chem. Soc. 1961*, 4927; K.C.C. BANCROFT, Ph. D. thesis, University of Leicester, 1963.
[6] E.N. YURIGINA *et al.*, *Zh. Fiz. Khim. 34* (1960) 587.
[7] Ref. [1], p. 134.
[8] C. EABORN and R. TAYLOR, *J. Chem. Soc. 1961*, 1012.
[9] R. BAKER, Ph. D. thesis, University of Leicester, 1962.
[10] A. STREITWIESER and R.C. FAHEY, *J. Org. Chem. 27* (1962) 2352.
[11] P.G.E. ALCORN and P.R. WELLS, *Austr. J. Chem. 18* (1965) 1377.

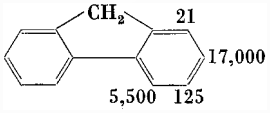
Table 4. Nitration of Naphthalene

% β-nitration	Temperature °C
7.5	100
6.0	50
4.5	25

Eq. (4) ÷ eq. (5) gives eq. (8),

$$\frac{\log f_p}{\log f_m} = \frac{\sigma_p^+}{\sigma_m^+} \qquad (8)$$

i.e. the ratio of the logarithms of the partial-rate factors is independent of the particular reaction. It follows from this that from the results obtained in any particular reaction such as hydrogen-exchange, we can predict the effects of substituents in another reaction. It follows also that in the absence of complicating factors we should be able to apply the equation to *ortho*-positions and to the α- and β-positions of naphthalene as well.



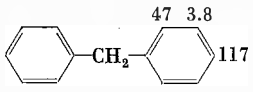
(9)

An example of the use of the hydrogen-exchange reaction in predicting isomer ratios in other electrophilic substitutions comes from the detritiation of fluorene by anhydrous trifluoroacetic acid at 70°. Partial rate factors[12] are shown (9). From the relative ϱ-factors for hydrogen exchange and nitration (0.67) we can predict the percentage of products expected in the latter reaction which are compared in Table 5 with the observed values,[13] for nitration by nitric acid in acetic anhydride.

Table 5. Nitration of Fluorene

Position	Predicted product	Observed product
1	0.7 %	0 %
2	65.9	67.6
3	2.5	1.9
4	30.9	30.5

The detritiation results suggest that a repeat study of fluorene nitration using v.p.c. analysis would probably detect a small amount of 1-nitration.



(10)

A second example involves diphenylmethane, for which the detritiation partial-rate factors[12] are shown (10), and the predicted and observed[13] isomer distribution for nitration by nitric acid in acetic anhydride is given in Table 6.

[12] K.C.C. Bancroft, R.W. Bott and C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1964*, 4806.
[13] M.J.S. Dewar and D.S. Urch, *J. Chem. Soc. 1958*, 3079.

Table 6. Nitration of Diphenylmethane

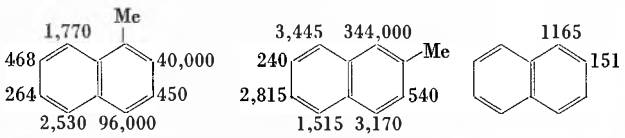
Position	Predicted product	Observed product
2	47.0 %	45 %
3	8.9	0
4	44.1	55

The lack of *meta*-isomer in the preparative reaction suggested a re-examination of nitration of diphenylmethane using more modern analytical techniques would be useful. This proved to be the case and a recently obtained[14] more accurate (v.p.c.) isomer distribution is: *ortho*, 41.5%; *meta*, 6.5% and *para*, 52%. The discrepancy which remains can reasonably be attributed to the steric hindrance to *ortho*-substitution in nitration, whereas hydrogen-exchange is apparently free of primary steric effects (see below).

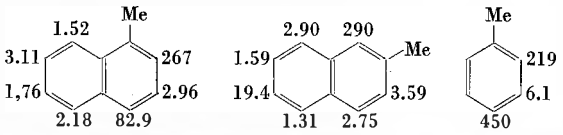
It is becoming clear therefore that use of the modified Hammett equation together with a model reaction such as hydrogen-exchange enables one to predict substituent effects and hence isomer distribution, with considerable accuracy in other electrophilic substitutions, and to suggest where existing data in the literature may be in error. Agreement cannot, of course, be truly quantitative not only because of differing steric effects but because of the different demands for resonance stabilisation of the transition states in each reaction and which is neglected in this treatment because our knowledge of these effects is inadequate at present. Another interesting recent example of the application of data obtained from the hydrogen-exchange reaction to other electrophilic substitutions comes from detritiation of a number of naphthalene derivatives by anhydrous trifluoroacetic acid at 70°. Partial-rate factors (relative to benzene) for the detritiation of methylnaphthalenes and naphthalene, together with derived partial-rate factors for the effect of a methyl group in naphthalene and in benzene,[15] are shown in Table 7.

Table 7

Partial-rate factors relative to benzene



Partial-rate factors for the effect of a methyl substituent in naphthalene and in benzene



[14] R. Taylor, unpublished work.
[15] P. Golborn, D. Phil. thesis, University of Sussex, 1967.

From these results one can predict that electrophilic substitution of 1-methylnaphthalene should give products in the following decreasing quantities:

$$4 > 2 > 5 > 8 > 7 > 3 > 6$$

Recently, quantitative studies have been made of the nitration of methylnaphthalenes under various conditions,[11] and apart from the fact that no 6- or 7-isomer was detected, this order was approximately followed for 1-methylnaphthalene. For example, with nitric acid in acetic anhydride the order was:

$$4 > 2 > 8 > 5 > 3$$

Under other conditions rather less 2-nitro derivative was formed but this can be attributed to the different steric requirements of the nitrating species, whereas hydrogen-exchange is apparently free from steric effects. The lack of 6- or 7-nitration is attributable to the difficult nature of vapour phase chromatography analysis in the nitration work whereby it is necessary to find a column which will resolve all seven isomers. The column used in the nitration work was not shown to be capable of this hence it is almost certain that the 6- and 7-isomers were not resolved from other isomers since the detritiation study indicates that significant 6- and 7-nitration should occur.

The hydrogen-exchange results predict that electrophilic substitution of 2-methylnaphthalene should give products in the following decreasing quantities:

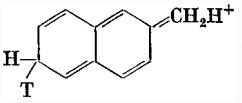
$$1 \gg 8 > 4 > 6 > 5 > 3 > 7$$

The recent nitration data gives very good agreement. No 7-product was determined under any condition, the detritiation data predicting that the amount should be very small, and the order generally obtained was:

$$1 \gg 8 > 4 > 5 > 6 > 3$$

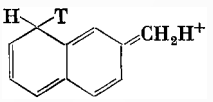
though in two cases the reactivities of the 4- and 8-positions were slightly reversed; significantly the hydrogen-exchange data predicts these reactivities to be very close. The greater reactivity of the 6-position than the 5-position in hydrogen-exchange relative to nitration can probably be attributed to the greater demand for resonance stabilisation of the transition state in the former reaction, the 6-position being conjugated with the 2-position.

An interesting feature which emerges from the detritiation data is the very strong activating effect of a methyl group across the 1,2-bond. In view of the fact that the naphthalene system is very much more reactive than the benzene system, the effect of a methyl group in stabilising the transition state for substitution should be smaller—as indicated by the partial-rate factors for *meta*- and *para*-substitution in toluene and 1-methylnaphthalene. The effect of an *ortho*-methyl substituent across the 1,2-bond is much greater however and this may be attributed to the high bond order of this bond (1.756) relative to that (1.667) for a bond in benzene. By contrast however, the effect of an *ortho*-methyl across the 2,3-bond is very small which is again consistent with its low bond order (1.570). Another feature is the strong interaction between the 2- and the 6-positions in 2-methylnaphthalene, whereas there is no similar interaction between the conjugated 2- and 8-positions. Calculations do not predict this difference though it is significant that the model for the transition state for substitution at the 6-position involves a *p*-quinonoid structure (11) and a



(11)

corresponding quinone has been isolated, whereas substitution at the 8-position would involve the structure (12) and the corresponding quinone has not been isolated.

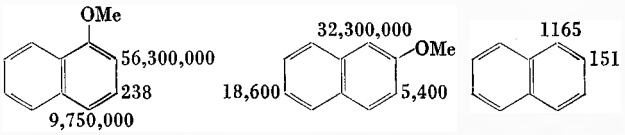


(12)

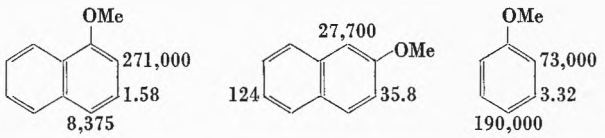
Detritiation of methoxynaphthalenes has recently been carried out[15] and Table 8 gives the relevant data:

Table 8

Partial-rate factors relative to benzene



Partial-rate factors for the effect of a methoxy substituent in naphthalene and benzene



The effect of the methoxy substituent parallels that for the methyl substituent but the agreement with recently obtained data[16] is less satisfactory. Only three isomers were detected in each case in nitration which may mean that the observed isomer distributions are to some extent in error, but a factor which probably contributes more significantly is the larger steric requirement of the methoxy substituent which would adversely affect nitration. It is not surprising therefore that nitration of 1-methoxynaphthalene yielded more of the 4- than the 2-isomer, and 2-methoxynaphthalene yielded

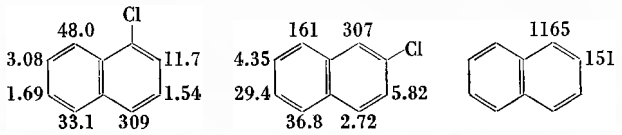
[16] P.G.E. Alcorn and P.R. Wells, *Austr. J. Chem. 18* (1965) 1399.

rather less of the 1-isomer than predicted from the hydrogen-exchange data.

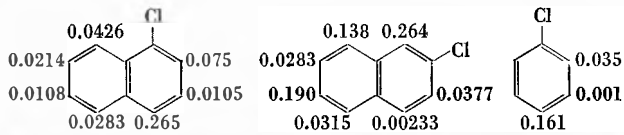
Much data is now available for the detritiation of all of the halogenonaphthalenes[15] and for the chloronaphthalenes the results are complete as shown in Table 9.

Table 9

Partial-rate factors relative to benzene



Partial-rate factors for the effect of a chlorine substituent in naphthalene and benzene



From this data we can predict that substitution of 1-chloronapthalene should give isomers in the following decreasing quantities:

$$4 \gg 8 > 5 > 2 > 7 > 6 > 3$$

Very little quantitative data is so far available for other substitutions, but the limited results are in good agreement with the prediction. Nitration gives the distribution: $4 > 8 > 5$, and no other isomers were detected.[17]

Sulphonation gives principally the 4-isomer[18] as does chlorination and bromination.[19]

Substitution in 2-chloronaphthalene should give isomers in the following decreasing quantities:

$$1 > 8 > 5 > 6 > 2 > 7 > 4$$

Here steric hindrance in preparative reactions might reduce the amount of 1-substitution relative to 8-substitution. This seems to be the case in nitration and halogenation of 2-chloro and 2-bromo-naphthalene which give mostly 8-substitution[20]. Significantly, nitration of 2-fluoronaphthalene where steric hindrance would be smaller gives mainly the 1-isomer, whereas sulphonation of 2-fluoronaphthalene (greater steric hindrance) gives mainly the 8-isomer[21].

[17] P. Ferrero and C. Caflisch, *Helv. Chim. Acta 11* (1928) 795.
[18] P. Ferrero and G. Bolliger, *Helv. Chim. Acta 11* (1928) 1144; E. H. Huntress and F. H. Carter, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 511.
[19] P. B. D. de la Mare and P. W. Robertson, *J. Chem. Soc. 1948*, 100.
[20] H. E. Armstrong and F. P. Wynne, *Proc. Chem. Soc. 1889*, 71.
[21] G. Schiemann, W. Gueffroy and W. Winkelmuller, *Ann. Chem. 487* (1931) 270.

The *Ortho : Para*-Ratio

Until recently, the factors affecting the variation in the *ortho:para*-ratio in electrophilic substitution were difficult to interpret especially since substituent-reagent interaction, electronic, and solvent effects were likely to be substantially masked by steric hindrance or steric acceleration.[21] One especially baffling observation was that the more deactivating a substituent (as indicated by a large $\frac{1}{2}m:p$ value), the higher the $\frac{1}{2}o:p$ value,[23] Table 10.

Table 10. Isomer ratios for nitration

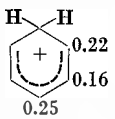
Substituent	$\frac{1}{2}o:p$	$\frac{1}{2}m:p$
NO_2	10.7	155
COOH	7.1	31
CN	4.3	20
COOEt	4.3	10
CHO	1.0	4

Studies with the hydrogen-exchange reaction have helped to solve the reason for this variation. Consider the data[24] for hydrogen-exchange of toluene, *t*-butylbenzene and biphenyl given in Table 11.

Table 11. ½ *ortho : para*-ratios

f_p^{Me}	Toluene	*t*-Butylbenzene	Biphenyl	Conditions
250	1.0	0.95		aq. H_2SO_4, 25°
313	1.05	1.01	1.0	aq. $HClO_4/CF_3COOH$, 25°
347	0.67			aq. H_2SO_4/CF_3COOH, 25°
450	0.49	0.45	0.6	CF_3COOH, 70°
	0.39	0.37	0.43	C_3F_7COOH, 70°
3,800	0.28		0.19	HBr, 25°

It is clear from this data that there is a marked variation in the *ortho:para*-ratio with reaction conditions and this variation is not due to a steric effect since the ratios for toluene, *t*-butylbenzene, and biphenyl parallel each other. (This also indicates the low steric requirement of hydrogen-exchange.) The reason for the variation may be derived from the recent observation that the proton shifts observed in the n.m.r. of the pentamethylcyclohexadienyl cation[25] indicate a distribution of positive charge in the Wheland intermediate for hydrogen-exchange as in (13).



(13)

[22] Ref. [1], p. 301.
[23] P. B. D. de la Mare and J. H. Ridd, *Aromatic Substitution*, Butterworths, London 1959, p. 83; Ref. [1], p. 306.
[24] Data taken from ref. [1], p. 208 and 217.
[25] C. Maclean and E. L. Mackor, *Mol. Phys. 4* (1961) 241; J. P. Colpa, C. Maclean and E. L. Mackor, *Tetrahedron 19* (Suppl. 2) (1963) 65.

From this two points follow:

(i) Firstly, substituents should exert a greater stabilising or destabilising effect at the *para*- than at the *ortho*-position, and the differential effect should be larger, the more positively charged the transition state i.e., the nearer it is to the Wheland intermediate. The relative position of the transition state along the reaction coordinate depends largely upon the reactivity of the electrophile, and for reactions involving very reactive electrophiles, the *ortho:para*-ratio should equate with the charge distribution in the unperturbed aromatic molecule, hence for + I substituents such as methyl one would expect an *ortho:para*-ratio greater than unity. As the reactivity of the electrophile decreases (indicated by increasing ϱ- or f_p-values) then the transition state will be nearer to the Wheland intermediate and the ratio will progessively decrease as observed for the data in Table 11.

(ii) Secondly, the differential stabilising or destabilising effect of a substituent at the *ortho*- or *para*-position will be greater the more stabilising or destabilising the substituent. The observations in Table 10 are in complete agreement with this. Electron-withdrawing substituents (as here) will deactivate in the *para*-position more than the *ortho*-position leading to a high *ortho:para*-ratio and the more electron-withdrawing the substituent (as indicated by high *meta:para*-ratios) the larger this ratio should be, as observed.

Strictly speaking of course one should consider changes in $\log f_o : \log f_p$-ratios because if the *ortho:para*-ratio (in the absence of variable electronic effects) is less than unity then it would vary with selectivity even though the $\log f_o : \log f_p$-ratio was constant, and as it would be if a linear free energy relationship existed for substitution at the *ortho*- and *para*-positions. Until recently it has been the custom to consider changes in ½*ortho:para*-ratios as indicative of the presence of steric effects and this can be very misleading. Consider the data in Table 12, for halogenation of toluene under various conditions.[26] The data appears to indicate a widely varying steric effect for the reagents, yet on plotting $\log f_o^{Me}$- *vs.* $\log f_p^{Me}$-values one obtains a smooth curve through all points except those corresponding to the last three conditions in Table 12 and which are slightly below the curve (Fig. 1). This shows that the variation is due mostly to the electronic effect described above and that the ratio is affected by steric hindrance in only three cases.

Table 12

½*o*: *p* for toluene	Condition
0.97	Cl_2/aq. HOAc
0.75	Cl_2/HOAc
0.395	Cl_2/aq. HOAc, 10°
0.407	Cl_2/aq. HOAc, 25°
0.422	Cl_2/aq. HOAc, 35°
0.29	Cl_2/MeCN
0.25	Cl_2/$MeNO_2$
1.63	Cl^+/H_2O
1.29	Br^+/aq. dioxan
0.62	ICl/$ZnCl_2$/HOAc
0.25	Br_2/aq. HOAc
0.11	Br_2/CF_3COOH

[26] Taken from ref. [1], Table 19.

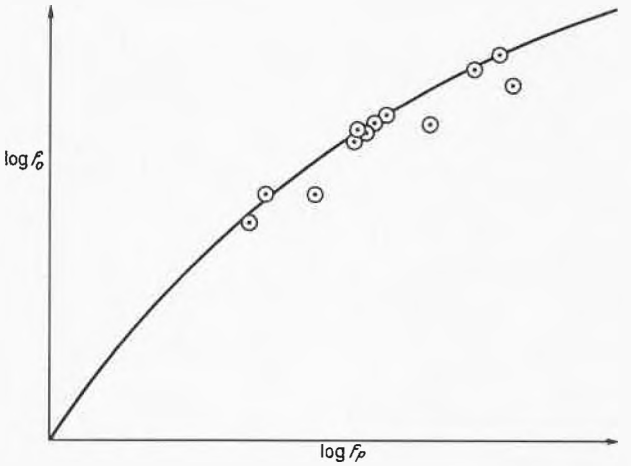
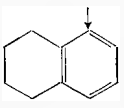


Fig. 1. Plot of $\log f_o^{Me}$ *vs.* $\log f_p^{Me}$ for Halogenation of Toluene

A third consequence arises out of this theory and affects the principle of additivity. If we increase the reactivity of an aromatic substrate, then the $\log f_o : \log f_p$-ratio for a particular electron-supplying substituent should increase because the transition state will be nearer the ground state. Consider the hydrogen-exchange of toluene by anhydrous trifluoroacetic acid at 70°; the $\log f_o^{Me} : \log f_p^{Me}$ is 0.885. We can increase the reactivity of the system by putting in another methyl substituent to give *o*-xylene. The reactivity of the 3-position according to the additivity principle should be $f_o^{Me} \cdot f_m^{Me}$, and that of the 4-position should be $f_p^{Me} \cdot f_m^{Me}$. Hence $\log f_o^{Me} : \log f_p^{Me}$ for *o*-xylene $= \log f_3 - \log f_m^{Me} : \log f_4 - \log f_m^{Me}$ which leads to a value of 0.942.[27] The difference is thus predicted by the theory and although small it is believed to be significant because of the accuracy with which partial-rate factors can be determined in hydrogen-exchange. Further work using other substituents is at present in progress, in order to determine the generality of the breakdown in additivity.

Strain Effects

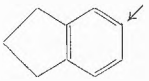
For many years, the reason why tetralin (14) substituted principally in the α-position whereas indane (15)



(14)

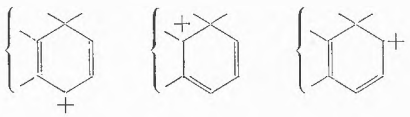
[27] R. Taylor, G. J. Wright and (Miss) A. J. Homes, *J. Chem. Soc.* (B) *1967*, 780.

substituted principally in the β-position,[28] was not understood especially since steric and electronic effects were apparently similar in both systems. Recently it has been suggested that the factor responsible is strain in the side-chain.[29]

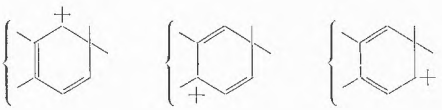


(15)

For substitution at the α-position the principal canonical forms for the resonance hybrid of the transition-state model are, (16), and for β-substitution, (17). In the for-



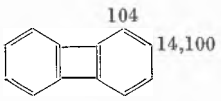
(16)



(17)

mer case two-thirds of the structure have a double-bond common to both rings where as in the latter case one-third of the structures have this. Since the unperturbed molecule has half the structures with a double-bond in this position, going to the transition state for α-substitution involves an increase in strain when the side-chain is a five-membered ring and a decrease in strain when it is a six-membered ring. Hence the favoured orientation follows.

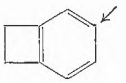
This explanation can now be extended to account for many other previously inexplicable results in electrophilic substitution. For example, biphenylene has for some time been known to substitute predominantly in the β-position,[30] and an exact measure of the difference in reactivity of the α- and β-position is given by the partial-rate factors[31] for detritiation in anhydrous trifluoroacetic acid at 70° (18).



(18)

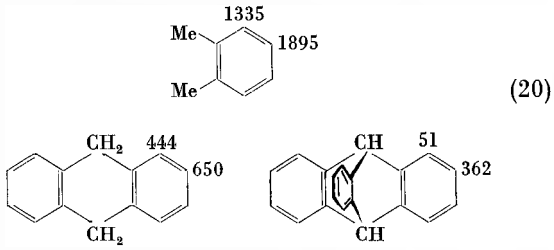
Since the α- and β-positions may be regarded as *ortho*- $\times$ *meta*- and *para*- $\times$ *meta*-phenyl, respectively, to a first approximation the β:α-ratio of reactivity (135) should be the same on the *para*:*ortho* ratio in biphenyl (1.6). Clearly this enormous difference can be accounted for by the very large increase in strain that will arise in the four-membered side-chain on going to the transition state for α-substitution.

Likewise substitution is reported[32] to go almost exclusively in the β-position in benzocyclobutene (19)



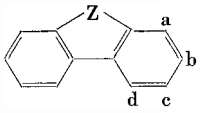
(19)

One further example comes from partial-rate factors[27] for detritiation of triptycene, 9,10-dihydroanthracene, and *ortho*-xylene (20). From the results for *ortho*-xylene and 9,10-dihydroanthracene, the effect of bridging the *ortho*-methyl substituents with a phenyl group



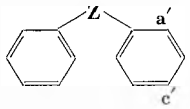
(20)

can be determined, and hence the effect of a second phenyl group (as in triptycene), predicted; the partial-rate factors should thus be 148 and 221, respectively, for the α- and β-positions. The reactivity of the α-position is three times too small and this again can be attributed to the strain in the side-chain ring. It is a corollary of the theory that strain should be decreased on going to the transition-state for β-substitution and the observed reactivity is indeed greater than that predicted.



(21)

Finally, in compounds of the type (21) it has been noted[33,34] that the reactivity of position *a* (an α-position) relative to position *c* (a β-position) is less than expected by comparison with the related compounds (22).

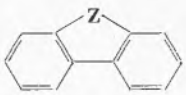
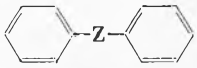


(22)

Calculations on the other hand[14] predict that closing the five-membered ring should increase the reactivity of position *a* relative to position c. It is reasonable therefore attribute this difference to strain in the five-membered ring and the data[34] in Table 13 support this.

[28] W. H. Mills and I. G. Nixon, *J. Chem. Soc. 1930*, 2510.
[29] J. Vaughan, G. J. Welch and G. J. Wright, *Tetrahedron 21* (1965) 1665.
[30] W. Baker, J. W. Barton and J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc. 1958*, 2666.
[31] J. M. Blatchly and R. Taylor, *J. Chem. Soc. 1964*, 4641.
[32] J. B. F. Lloyd and P. A. Ongley, *Tetrahedron 30* (1964) 2185.
[33] C. Eaborn and J. A. Sperry, *J. Chem. Soc. 1961*, 4821; R. Baker, R. W. Bott and C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1963*, 2136; P. B. D. de la Mare, O. D. H. el Dusouqui and E. A. Johnson, *J. Chem. Soc.* (B) *1966*, 531.
[34] R. Baker and C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1961*, 5877; K. C. C. Bancroft, R. W. Bott and C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1964*, 4806.

Table 13. Ratios of partial-rate factors in detritiation (anhydrous trifluoroacetic acid, 70°)

Z	$\log f_a : \log f_c$ in 	$\log f_o : \log f_p$ in 
CH_2	0.63	0.81
O	0.62	0.79
S	0.79	0.88

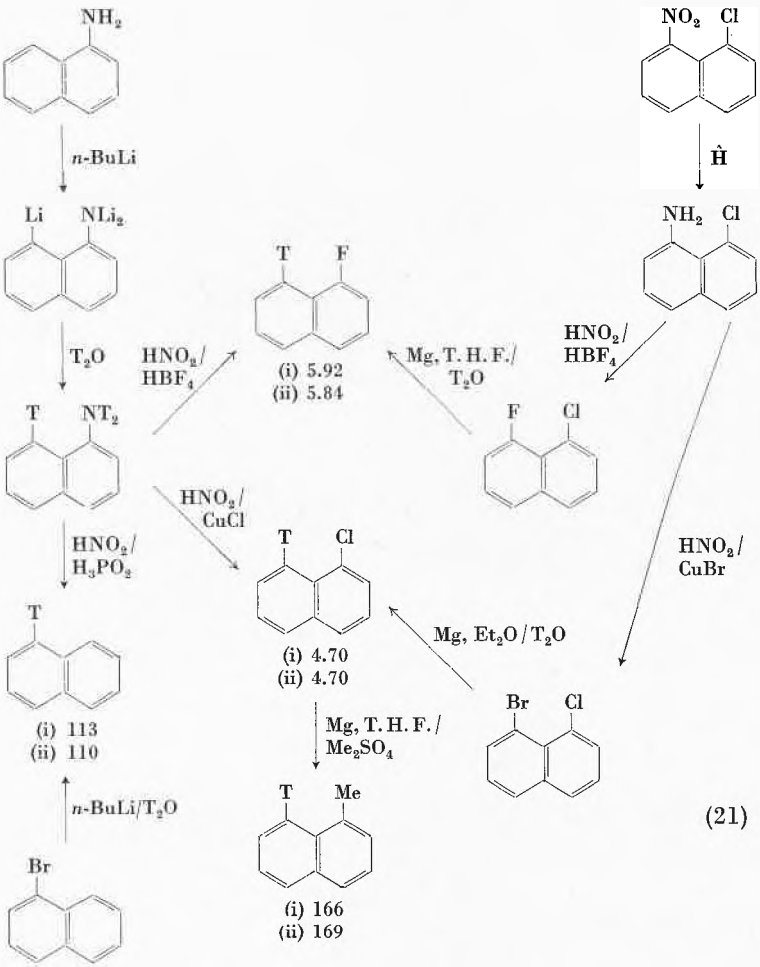
The ring containing sulphur is far less strained than that containing oxygen or methylene and significantly the decrease in the ratio on closing the ring for the sulphur compound is considerably less than for the other two compounds.

Determination of positions of substitution

Hydrogen-exchange can be useful not only in elucidating electronic factors which affect substitution patterns, but also, through kinetic studies, new substitution paths can be discovered. For example in the lithiation of 1-aminonaphthalene, substitution took place in the 8-position[35] and not in the 2-position as expected from the lithiation of aniline. This was shown through the reaction scheme (21) where the values (i) are the rate constants for compounds derived from 1-aminonaphthalene and the values (ii) are the rate constants for compounds derived by the alternative routes shown.

The similarity of the rate constants and the linearity of the kinetic plots showed conclusively not only that substitution occurred in the 8-position, but that no substitution occurred elsewhere.

[35] C. Eaborn, P. Golborn and R. Taylor, *J. Organometal. Chem. 10* (1967) 171.



Numerals denote $10^7 k$, sec^{-1} rate constants (see text)

Gelöste und ungelöste Probleme der Azochemie

Von H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

The elucidation of the mechanism of diazotisation by J.H. Ridd explains some unexpected reactions found in the literature (e.g. diazotisation of ω-aminoalkyl-anilines, nitrosation of 2.5-dimethylaniline). Our knowledge of the role of cupric ions in the diazotisation of amino-naphthols, however, is not yet satisfactory.

New data on π-complex formation of diazonium ions with naphthalene derivatives, particularly with sulphonic acids, explain the stabilisation of diazonium salts by aromatic sulphonic acids used in azoic technology.

The mechanism of diazo coupling reactions with electrofugic leaving groups other than protons, as well as related reactions (Hünig's oxidative coupling, the azo synthesis of Suckfüll and Dittmer etc.), are discussed.

New work by Haselbach, Heilbronner, Schetty and others on the conformation and reactions of azo compounds is described. The class of amide chlorides who became important intermediates and catalysts for various organic syntheses originated from reactions with azo compounds.

Vor mehr als hundert Jahren nahm die Chemie der Azoverbindungen ihren Anfang, als Peter Griess 1858 die Diazotierungsreaktion entdeckte[1]. Die Entwicklung der ersten Azofarbstoffe führte zu einem enormen Aufschwung der Azochemie, die gegen Ende des 19. Jahrhunderts in technischer Beziehung durch die Direkt- und Chromierfarbstoffe, in wissenschaftlicher Hinsicht durch die Sandmeyer-Reaktion sowie die Entdeckung und Untersuchung der Diazoisomerien durch Schraube, Schmidt, Bamberger und Hantzsch gekennzeichnet war. Vielleicht aber noch wesentlicher waren die Impulse, die von der Azochemie auf die allgemeine organische Chemie, insbesondere diejenige der aromatischen Kohlenwasserstoffe, ausgingen. Wie für keine andere Farbstoffklasse sind für die technischen Azoverbindungen die außergewöhnliche Zahl und Vielfalt von Zwischenprodukten charakteristisch. Der damit erarbeitete Schatz an Synthesen in der Benzol- und Naphthalinreihe bildete damals die eigentliche Grundlage der präparativen organischen Chemie.

Wie steht es heute mit der Azochemie? In den ersten drei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts lag das Hauptinteresse der technischen Farbenchemie zu Recht bei der Auswertung der von R. Bohn[2] entdeckten Anthrachinonküpenfarbstoffe. Der leuchtende Stern der dreißiger und vierziger Jahre, das Phthalocyanin, hat grundlegende Bedeutung wegen seinen Beziehungen zu Naturfarbstoffen (Hämin, Chlorophyll, Corrine) und zu den in den letzten Jahren von Sondheimer[3] entwickelten vielgliedrigen konjugierten Ringen, den Annulenen (Phthalocyanin ist ein Oktaaza-, Hämin ein Tetraaza-[18]-annulen).

Seit etwa vierzig Jahren liegen die wesentlichen neuen Erkenntnisse der *technischen* Farbenchemie – besonders in der Azoreihe – nicht in der Auffindung neuer Systeme, sondern vielmehr auf dem Gebiete der Applikation. Entdeckungen wie die Naphtol-AS-, die Dispersions- und die Reaktivfarbstoffe basieren vorwiegend (Naphtol AS) bzw. *ganz* auf Anwendungstechnik und -forschung.

Ist diese Betrachtungsweise richtig? Sind Azoverbindungen nur noch dazu gut, um in alten oder neuern Farbstoffklassen farbgebende Körper zu liefern? Sind sie für die allgemeine organische Chemie nicht mehr von Interesse?

Der Zweck dieser Ausführungen besteht darin, zu zeigen, daß diese Fragen mit Nein beantwortet werden müssen. Es soll an vier Problemkreisen, nämlich der Diazotierung von Aminen, den Reaktionen von Diazonium-Ionen sowie der Synthese und den Reaktionen von Azoverbindungen, gezeigt werden, daß sowohl gelöste wie ungelöste grundsätzliche Probleme existieren und daß bei der Lösung auch heute noch ein reges Geben und Nehmen zwischen allgemeiner organischer Chemie einerseits und Azochemie andererseits besteht.

1. Diazotierung

Die Herstellung von Diazoverbindungen ist in mannigfacher Beziehung seit der Zeit von P. Griess verbessert worden. Wie können wir alle die Varianten, z.B. die Verwendung von Nitrosylschwefelsäure, Gemischen von Naphthalinsulfosäuren, von Estern der salpetrigen Säure, von Zusätzen wie KBr bei der titrimetrischen Verwendung der Diazotierung, verstehen?

Dies sind Fragen, deren Beantwortung die Azochemie der allgemeinen, besonders der physikalisch-organischen Chemie verdankt. Ende der vierziger Jahre ist es C.K. Ingold und seiner Schule in einer Reihe klassischer Arbeiten[4] gelungen, die Bedeutung der vorgelagerten Gleichgewichte der Nitrierung abzuklären und zu zeigen, welches die eigentlichen Nitrierungsreagentien sind, die aromatische Kohlenwasserstoffe substituieren. Für das wichtigste Nitriermittel, die sogenannte Mischsäure

[1] Zur Geschichte der Diazoverbindung vgl. A. Wingler, *Peter Grieß – Leben und Wirken eines großen Farbstoffchemikers*, Verlag Farbenfabriken Bayer, Leverkusen 1958. R. Wizinger, *Angew. Chem. 70* (1958) 197. W.H. Cliffe, *J. Soc. Dyers Colourists 75* (1959) 278.

[2] M.A. Kunz, *Melliand Textilber. 33* (1952) 58.

[3] F. Sondheimer, *Rev. Appl. Chem. 7* (1963) 362.

[4] E.D. Hughes, C.K. Ingold und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. 1950*, 2441–2552 und weitere Arbeiten.

($HNO_3 + H_2SO_4$), erwies sich das Nitronium-Ion ($NO_2^{\oplus}$) als elektrophile Partikel; die Rolle der Schwefelsäure besteht nicht in der Entfernung des gemäß der Bruttoreaktionsgleichung ($HNO_3 + ArH = ArNO_2 + H_2O$) entstehenden Wassers, sondern in der Protonierung der Salpetersäure zum Nitroacidium-Ion ($H_2NO_3^{\oplus}$), aus dem unter Wasserabspaltung das Nitronium-Ion entsteht.

INGOLDS grundsätzliche Erkenntnisse über das Wesen heterolytischer Substitutionen führten ferner zum Schluß, daß nicht nur Substitutionen an Kohlenstoff-, sondern auch an Heteroatomen organischer sowie an rein anorganischen Verbindungen den gleichen Prinzipien unterliegen. Infolgedessen mußte die Diazotierung, bei der bereits BAMBERGER erkannt hatte, daß sie wahrscheinlich über eine Nitrosamin-Zwischenstufe führt, eine N-Nitrosierung als geschwindigkeitslimitierenden Schritt enthalten. INGOLDS Schüler J.H. RIDD[5] klärte in den letzten zehn Jahren in umfassenden Arbeiten den Diazotierungsmechanismus auf. Es zeigte sich, daß die vorgelagerten Gleichgewichte (1a–c) im allgemeinen zu einem andersartigen effektiven Reagens als bei der Nitrierung führen: In wässeriger Perchlorsäure ist es Stickstofftrioxid ($Y = NO_2$), in Halogenwasserstoffen das entsprechende Nitrosylhalogenid ($Y = Cl$, Br), in Schwefelsäuren je nach Wassergehalt das Nitrosoacidium-Ion ($H_2NO_2^{\oplus}$) oder das Nitrosylsulfat-Ion ($ONOSO_3^{\ominus}$), während das Nitrosonium-Ion ($NO^{\oplus}$) nur in speziellen Fällen eine Rolle spielt.

$$NO_2^{\ominus} + H_3O^{\oplus} \rightleftarrows HNO_2 + H_2O \qquad (1a)$$

$$HNO_2 + H_3O^{\oplus} \rightleftarrows H_2NO_2^{\oplus} \qquad (1b)$$

$$H_2NO_2^{\oplus} + Y^{\ominus} \rightleftarrows NOY + H_2O \qquad (1c)$$

($Y^{\ominus} = NO_2^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $HSO_4^{\ominus}$ usw.)

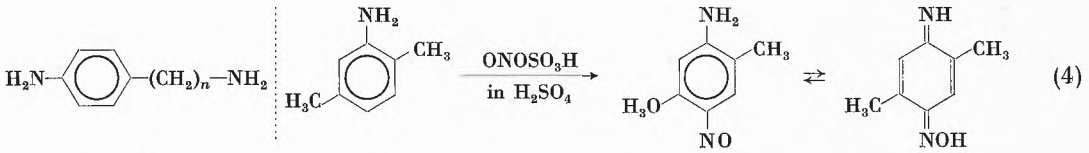
$$Ar{-}NH_2 + H_3O^{\oplus} \rightleftarrows Ar{-}\overset{\oplus}{N}H_3 + H_2O^{\ominus} \qquad (2)$$

Die erwähnte katalytische Wirkung von Bromiden, die man durch Zusatz von KBr bei der titrimetrischen Gehaltsbestimmung von aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen mit Natriumnitrit-Lösungen ausnützt, erklärt sich dadurch, daß das Gleichgewicht (1c) wegen der größern Nukleophilie des Bromid-Ions gegenüber dem Chlorid-Ion stärker auf der Seite des Nitrosylhalogenids liegt.

Der Grund dafür, daß Diazotierungen sauer durchgeführt werden müssen, ergibt sich aus den vorgelagerten Gleichgewichten (1a) und (1b). Damit steht allerdings das Protonierungsgleichgewicht (2) des Amins im Konflikt: Das Amin tritt als nukleophile Komponente nur als Base in die eigentliche Substitution (3a–e) ein; eine zu große Wasserstoffionenkonzentration verschiebt deshalb das vorgelagerte Gleichgewicht (2) allzu stark auf die Seite des Ammonium-Ions. Aus diesem Grund kann man nur sehr schwache basische Amine, z.B. 2,4-Dinitroanilin, erfolgreich in konzentrierter Schwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure) diazotieren.

Wegen diesen vorgelagerten, die Gesamtreaktion vorteilhaft *oder* ungünstig beeinflussenden Protonierungsstufen ist die Diazotierung in komplexer Art vom *p*H-Wert des Mediums abhängig. Wie RIDD[5] zeigte, ist die Diazotierungsgeschwindigkeit je nach Basizität des Amins, je nach der verwendeten Säure und der weiteren Zusätze eine nicht in einfachen Regeln faßbare Funktion der Wasserstoffionenkonzentration.

Diese Kenntnisse führen jedoch auch zu präparativen Anwendungen: KORNBLUM[6] gelang es, Anilinderivate vom Typ **1** bei *p*H-Werten unter 3 nur an der aromatischen Aminogruppe zu diazotieren, weil die aliphatische Aminogruppe um etwa 6 Zehnerpotenzen basischer ist und deshalb das Gleichgewicht (2) so liegt, daß die Konzentration der freien aliphatischen Aminogruppen um den Faktor 10^6 kleiner ist als diejenige der aromatischen.



(4)

1 **2** **3** **4**

$$NOY + Ar{-}NH_2 \rightleftarrows Ar{-}\overset{\oplus}{N}H_2{-}NO + Y^{\ominus} \qquad (3a)$$

$$Ar{-}\overset{\oplus}{N}H_2{-}NO + H_2O \rightleftarrows Ar{-}NH{-}NO + H_3O^{\oplus} \qquad (3b)$$

$$Ar{-}NH{-}NO \rightleftarrows Ar{-}N{=}N{-}OH \overset{+H_3O^{\oplus}}{\rightleftarrows} Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N + 2H_2O \qquad (3c\text{–}e)$$

Auch die merkwürdige Eigenschaft (4) kernmethylierter Anilinderivate (z.B. **2**), mit Nitrosylschwefelsäure nicht diazotiert, sondern am Kern nitrosiert zu werden[7], ist auf das vorgelagerte Gleichgewicht (2) zurückzu-

[5] E.D. HUGHES, C.K. INGOLD und J.H. RIDD, *Nature 166* (1950) 642; *J. Chem. Soc. 1958*, 58–88. J.H. RIDD, *J. Soc. Dyers Colourists 81* (1965) 355 und weitere Arbeiten von J.H. RIDD.

[6] N. KORNBLUM und D.C. IFFLAND, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2137.

[7] DRP 519729 *(Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 17* [1929] 470), I.G. Farbenindustrie (K. SCHIRMACHER und H. SCHLICHENMAIER); DRP 561424 *(Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 19* [1931] 695), I.G. Farbenindustrie (L. BLANGEY); L. BLANGEY, *Helv. Chim. Acta 21* (1938) 1579.

führen. Die Protonierung der Aminogruppe bewirkt, daß der durch die Methylgruppen aktivierte Ring reaktiver ist als die in konz. Schwefelsäure in kaum mehr nennenswerter Konzentration (etwa 10^{-12} % der Einwaage!) vorliegenden freien Aminogruppen.

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, daß die grundsätzliche Klärung des Diazotierungsvorganges durch RIDD eine Reihe von Problemen der Azochemie zu lösen vermochte.

Es gibt aber noch manche Fragen, die wir noch nicht verstehen. Es sei etwa an die Schwierigkeiten erinnert, Oxidationen durch salpetrige Säure bei *o*-Hydroxyaminen, z. B. 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (**5**) zu verhindern. Ferner ist noch unklar, welches die Wirkung der hier oft zugesetzten Cuprisalze ist.

Möglicherweise erfolgt die Oxidation primär an der Hydroxylgruppe, die in einem Cupri-Chelatkomplex geschützt ist, während die Aminogruppe sicher noch *ein* durch eine Nitrosogruppe substituierbares Proton trägt(5).

Eine weitere, ungelöste Frage betrifft die einseitige Diazotierung von Diaminen, die bei *p*-Phenylendiamin gar nicht, bei Benzidin nur unbefriedigend möglich ist.

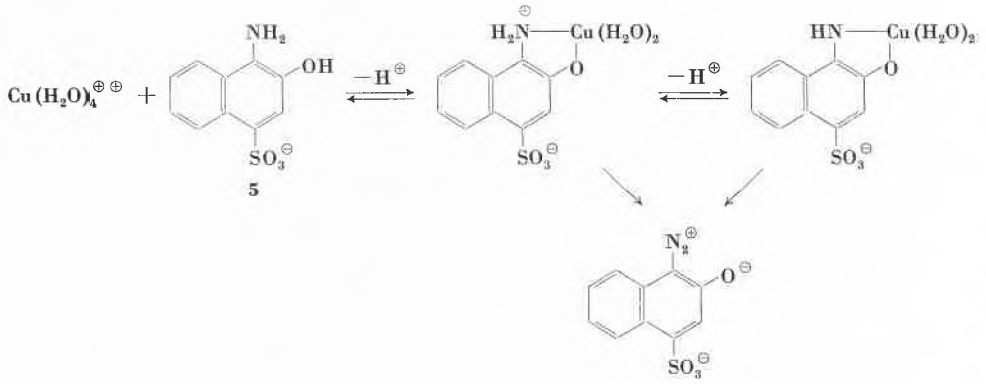
Auf Erkenntnisse der anorganisch-analytischen Chemie geht schließlich die Lösung eines klassischen Problems der Azochemie, nämlich der Säure-Basen-Gleichgewichte der Diazoverbindungen, zurück. In den dreißiger Jahren gelang es MICHAELIS[8], bei zweistufigen Redox-Systemen zu zeigen, daß die mittlere Oxidationsstufe dann nicht faßbar ist, wenn die Gleichgewichtskonstante der zweiten Stufe größer ist als die der ersten. SCHWARZENBACH[9] fand 1943, daß es auch zweistufige Säure-Basen-Gleichgewichte gibt, die diese Erscheinung zeigen. Es handelte sich um Lewis-Säuren, deren konjugierte Base ein Proton abgeben kann. Das Diazonium-Ion entspricht dieser Bedingung ebenfalls, wie WITTWER und ZOLLINGER[10] 1954 experimentell beweisen konnten (6–7). Obschon seit HANTZSCH[11] viele Forscher glaubten, das Diazohydroxid hergestellt zu haben, existiert es unter keinen Reaktionbedingungen in nennenswerter Konzentration. Erst 1963 gelang es LITTLER[12], bei gewissen Diazoverbindungen mit günstigem Verhältnis K_1/K_2 das Diazohydroxid nachzuweisen.

$$Ar{-}N_2^{\oplus} + OH^{\ominus} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Ar{-}N_2{-}OH \qquad (6)$$

$$Ar{-}N_2{-}OH + OH^{\ominus} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Ar{-}N_2{-}O^{\ominus} + H_2O \qquad (7)$$

Obschon deshalb durch LITTLER unsere Deutung in vollem Umfange bestätigt wurde, soll nicht verschwiegen werden, daß sich PORAI-KOSHITS und GRACHEV[13] unserer Ansicht bis heute noch nicht anschließen konnten.

In nahem Zusammenhang mit dem Problem der Säure-Basen-Gleichgewichte steht die Frage nach der Struktur der Diazotate, die durch das klassische Streitgespräch zwischen HANTZSCH und BAMBERGER (1894 bis 1912) berühmt geworden ist. Nachdem für verwandte Verbindungen, nämlich das Azobenzol und die Diazocyanide, durch Röntgenstrukturanalyse[14] und Dipolmoment-Untersuchungen[15] bewiesen war, daß es sich um eine *cis-trans*-Stereoisomerie handelte, war zu vermuten, daß dies auch für die Diazotate der Fall ist.



5 (5)

Analogieschlüsse sind jedoch keine Beweise, besonders nicht bei derart umstrittenen Problemen! 1963 kamen jedoch KÜBLER und LÜTTKE[16] mit Hilfe der Infrarotspektren zu Resultaten, die nur mit einer Stereoisomerie vereinbar sind. Bei *p*-substituierten *anti*-, nicht aber bei den *syn*-Diazotaten zeigt sich eine Verschiebung der NO-Streckschwingungen nach höhern und der NN-Bande nach tieferen Frequenzen, wenn man bei den *p*-Substituenten von Elektronendonatoren zu Akzep-

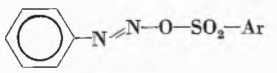
[8] L. MICHAELIS und M. P. SCHUBERT, *Chem. Rev. 22* (1938) 437.
[9] G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta 26* (1943) 418; G. SCHWARZENBACH und R. SULZBERGER, *Helv. Chim. Acta 26* (1943) 453.
[10] C. WITTWER und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1954.
[11] A. HANTZSCH, *Ber. dtsch. chem. Ges. 31* (1898) 340.
[12] J. S. LITTLER, *Trans. Faraday Soc. 59* (1963) 2296.
[13] B. A. PORAI-KOSHITS, *Tetrahedron 11* (1960) 30, Fußnoten von B. A. PORAI-KOSHITS in der russischen Übersetzung von H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe* (Leningrad 1960).
[14] J. M. ROBERTSON, J. J. LANGE und J. WOODWARD, *J. Chem. Soc. 1939*, 232; *Proc. Roy. Soc. A 174* (1939) 398. G. C. HAMPSON und J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc. 1941*, 409.
[15] R. J. W. Le FÈVRE *et al.*, *J. Chem. Soc. 1938*, 431, 1878, *1939*, 531, *1949*, 333, 944, 1106, *1950*, 3128.
[16] R. KÜBLER und W. LÜTTKE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67* (1963) 2.

toren übergeht. Dieser Befund ist nur mit einer koplanaren *trans*-Konfiguration der *anti*- und einer nicht koplanaren *cis*-Konfiguration der *syn*-Diazotate vereinbar.

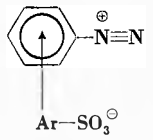
Eine bekannte und heimtückische Eigenschaft der Diazoniumsalze ist ihre unberechenbare Explosivität in festem Zustand. Man kann oft lange mit solchen Salzen ohne Zwischenfälle arbeiten, bis plötzlich und ohne äußerlich sichtbaren Grund eine explosionsartige Zersetzung eintritt. Zur Stabilisierung von festen Diazoniumsalzen wurde im Zusammenhang mit der Technologie der Naphtol-AS-Farbstoffe schon vor mehreren Jahrzehnten empirisch gefunden, daß Zusätze von Zinkchlorid oder von gewissen aromatischen Sulfosäuren die festen Diazoniumsalze zu auch im industriellen Maßstab gefahrlos manipulierbaren Produkten umwandeln[17].

Über die Ursachen dieser Stabilisierung wußte man bis vor kurzem noch nichts Sicheres. In anderem Zusammenhang, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird, nahm ROWE[18] an, daß nicht kuppelbare Naphthalinsulfosäuren mit Diazonium-Ionen Diazoarylsulfonate (**6**) bilden. S. KOLLER[19] und P. B. FISCHER[20] haben solche Einwirkungen auf Diazonium-Ionen eingehend mit den heutigen modernen Methoden der Strukturaufklärung untersucht. Die in einigen Fällen isolierbaren Produkte zeigen im Infrarotspektrum scharfe Banden bei 4,4 μ und 9,7 μ, was einerseits auf das Vorliegen einer Dreifachbindung, d.h. einer Diazonium ($-\overset{\oplus}{N}\equiv N$)- und nicht einer Diazo ($-N=N-$)-Gruppe, andererseits auf eine freie Sulfogruppe hindeutet. Die Elektronenspektren sind durch eine breite, schwache Bande im sichtbaren Bereich gekennzeichnet.

Diese Resultate sind kaum mit einem Diazoarylsulfonat (**6**), wohl aber mit einem Elektronendonator-Akzeptor-Komplex (Charge-Transfer- oder π-Komplex, **7**) vereinbar.



6



7

Messungen von S. KOLLER[19] an verwandten Systemen beweisen diesen Schluß. Das Additionsprodukt wird in einer vollständig reversibeln Reaktion gebildet. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich deshalb durch Ausweitung der Spektren nach BENESI und HILDEBRAND[21] bestimmen. Alle Additionsprodukte der Tabelle 1 zeigen ähnliche sichtbare und ultraviolette Spektren; Methansulfosäure jedoch ergibt keine Anzeichen einer Komplexbildung.

Tabelle 1. 1:1-Komplexbildungskonstanten von *o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat

$CH_3COOH/H_2O = 4:1$; 20 °C

Donator	Akzeptor	K (l·Mol^{-1})
Methansulfonsäure	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	8
Naphthalin	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	4,4
1-Methylnaphthalin	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	14,4
1-Naphthalinsulfonsäure	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	30,6
1-Naphthylmethyl-sulfonsäure	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	111,4
2-Naphtholsulfonsäure	*o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	122,6
Naphthalin	*s*-Trinitrobenzol	41,3

Diese Resultate zeigen deutlich, daß das aromatische System in erster Linie für die Komplexbildung verantwortlich ist. Die Zunahme der Basizität von Methylnaphthalin gegenüber Naphthalin führt zu einer größern EDA-Komplexstabilität. Die erhöhte Bildungskonstante von sulfogruppenhaltigen Donatoren ist nicht auf elektronische Effekte, sondern auf die Coulombsche Anziehung der Ladungen von Donator- und Akzeptor-Ion zurückzuführen.

Die Komplexbildungskonstante mit Trinitrobenzol zeigt, daß eine Diazoniumgruppe die Akzeptoreigenschaften des Benzolringes um ungefähr den gleichen Betrag erhöht wie zwei Nitrogruppen. Es ist bemerkenswert, daß dieses Verhältnis ungefähr gleich groß ist wie die Wirkung der Diazoniumgruppe auf die nukleophile Substitution anderer Abgangsgruppen an Benzol oder der Hammettsche σ-Wert ($\sigma_{p\text{-}N_2^{\oplus}} = +1{,}8$; $2\,\sigma_{p\text{-}NO_2} = +1{,}56$)[22].

Diese Konstitutionsaufklärung läßt nun auch Beobachtungen von MARRIOTT[23] verstehen. Er zeigte, daß Naphthalinsulfosäuren Diazoverbindungen besser stabilisieren als solche der Benzolreihe und daß *p*-Nitrodiazobenzol wirksamer stabilisiert wird als *m*-Diazotoluol.

Die Ursache für die höhere Stabilität der EDA-Komplexe von Diazonium-Ionen ist darin zu suchen, daß bei freien Diazonium-Ionen die aufgenommene Licht- oder thermische Energie eine homolytische Dissoziation der C—N-Bindung, d.h. der schwächsten Bindung der Verbindung, bewirkt, während in einem EDA-Komplex die zusätzliche Möglichkeit einer Elektronenübertragung vom aromatischen Donator auf das Diazonium-Ion besteht.

[17] A. FEER, *Bull. Soc. Mulhouse 61* (1891) 220; BIOS 1363; DRP 81039, 86367 und 89998, P. BECKER.
[18] F. M. ROWE und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. 1926*, 690, *1928*, 2550, 2556, *1931*, 1065, 1067, 1073, 1918, *1932*, 11, 473, 1118, *1935*, 1796; *J. Soc. Dyers Colourists 42* (1926) 242.
[19] S. KOLLER, Diss. ETH. 1967.
[20] P. B. FISCHER, Diss. ETH, 1967.
[21] H. A. BENESI und J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2703.
[22] E. S. LEWIS und M. D. JOHNSON, *J. Chem. Soc. 81* (1959) 2074.
[23] G. J. MARRIOTT, *J. Soc. Dyers Colourists 52* (1936) 172.
[24] R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 811; *J. Physic. Chem. 56* (1952) 801.

Das tiefere Verständnis der schon lange bekannten «Molekülkomplexe» (z. B. Pikrate) geht bekanntlich auf MULLIKEN zurück, der 1966 für seine quantenchemischen Arbeiten den Nobelpreis erhielt. 1952 hat MULLIKEN erkannt, daß die Molekülkomplexbildung auf einer Elektronendonator-Akzeptor-Wirkung beruht[24]. KOLLERS Aufklärung der Konstitution sulfosäurestabilisierter Diazosalze ist deshalb auf einen Beitrag der Quanten- zur Azochemie zurückzuführen.

2. Die Azokupplung

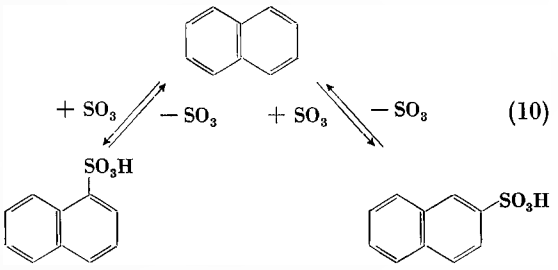
Die Azokupplung ist der zweite, unentbehrliche Pfeiler in der Synthese von Azofarbstoffen. Als INGOLD seine klassisch gewordene Systematisierung der aliphatischen und aromatischen Substitutionen aufgebaut sowie DILTHEY[25], WIZINGER[26], HAMMETT[27] und andere klar erkannt hatten, daß die Azokupplung zur Gruppe der elektrophilen aromatischen Substitutionen gehört, war es naheliegend, daß die reiche Erfahrung der technischen Azochemie zur Beantwortung ungelöster grundsätzlicher Fragen der allgemeinen organischen Chemie eingesetzt würde.

So stand lange Zeit vor allem die Frage, ob eine elektrophile aromatische Substitution eine ein- oder zweistufige Reaktion sei, im Vordergrund des Interesses. Die Isolierung von Zwischenprodukten – erstmals durch PFEIFFER und WIZINGER[28] – schien das Problem gelöst zu haben. Erst sehr spät, unseres Wissens zuerst im Buch von DE LA MARE und RIDD[29], wurde ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß sich ein Zweistufenmechanismus (8) mit einem echten Zwischenprodukt nicht von einem solchen unterscheiden läßt, bei dem rasch ein Nebengleichgewichtsprodukt entsteht (9), das dann langsam über die Ausgangsprodukte A + B in das Endprodukt P zerfällt.

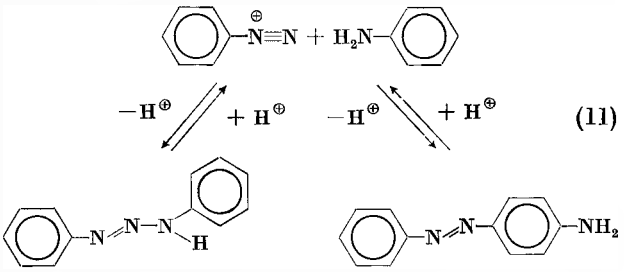
$$A + B \rightleftarrows Z \rightarrow P \qquad (8)$$

$$\begin{array}{l} A + B \rightarrow P \\ \uparrow\downarrow \\ N \end{array} \qquad (9)$$

Daß der Nebengleichgewichtsmechanismus (9) nicht so abwegig ist, wie er uns heute vom Gesichtspunkt der elektrophilen aromatischen Substitution erscheint, erkennt man, wenn N als kinetisch, P als thermodynamisch bestimmtes Reaktionsprodukt bezeichnet wird. Gerade in der aromatischen Chemie gibt es schöne Beispiele, denen Nebengleichgewichtsmechanismen zugrunde liegen: Die Umlagerung von α- in β-Naphthalinsulfosäure (10) ist keine echte Umlagerung; die β-Säure als thermodynamisch stabileres Isomere entsteht nach einem Protodesulfonierungs-Sulfonierungsmechanismus über freies Naphthalin. Ebenso ist die Diazoaminoumlagerung (11) nicht eine intramolekulare Reaktion, sondern führt zum Diazonium-Ion und Amin zurück, die dann eine normale Azokupplung zum Azoderivat eingehen.



(10)



(11)

Doch nicht nur die Isolierung von Zwischenprodukten, auch eine moderne und elegante Methode, diejenige des kinetischen Wasserstoffisotopeneffektes, ist an sich kein eindeutiger Beweis für den Zweistufenmechanismus. Die Versuche von MELANDER[30] ergaben, daß die Nitrierung und Bromierung von tritiumhaltigen Benzolderivaten nicht langsamer als die der Protiumverbindungen sind. HAMMOND[31] wies darauf hin, daß diese Resultate den Zweistufenmechanismus wahrscheinlich machen, ihn aber nicht streng beweisen können.

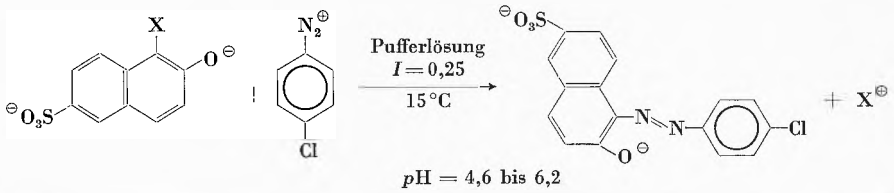
Exakt läßt sich merkwürdigerweise der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution bis heute nur beweisen, wenn sich das Zwischenprodukt *nicht* anreichert. Dann läßt sich das System mit dem Stationäritäts- *(«steady state»)*-Prinzip von BODENSTEIN[32] behandeln. Demnach gilt für den Zweistufenmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (12) die Gleichung (13). Man erkennt daraus die charakteristische *nichtlineare* Abhängigkeit von der Konzentration der Base, auf die das zu substituierende Proton übertragen wird. Da das Glied $k_2[B]$ auch für den kinetischen Isotopeneffekt verantwortlich ist, muß auch die Größe des Isotopeneffektes (k_H/k_D bzw. k_H/k_T) mit zunehmender Basenkonzentration abnehmen.

$$E^{\oplus} + Ar{-}H \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Ar\overset{\ominus}{\underset{H}{<}}{}^{E}_{} \xrightarrow[+B]{k_2} Ar{-}E + HB^{\oplus} \qquad (12)$$

$$-\frac{d[E^{\oplus}]}{dt} = +\frac{d[Ar{-}E]}{dt} = [E^{\oplus}]\,[Ar{-}E]\,\frac{k_1 k_2[B]}{k_{-1} + k_2[B]} \qquad (13)$$

[24] W. DILTHEY und C. BLANKENBURG, *J. prakt. Chem. 142* (1935) 177.
[25] R. WIZINGER und B. CYRIAX, *Helv. Chim. Acta 28* (1945) 1018; B. CYRIAX, Diss. Bonn 1936.
[26] L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 295, 314.
[27] P. PFEIFFER und R. WIZINGER, *Liebigs Ann. Chem. 461* (1928) 132.
[28] P. B. D. DE LA MARE und J. H. RIDD, *Aromatic Substitution*, London 1959, S. 43–46.
[30] L. MELANDER, *Ark. Kemi 2* (1951) 212.
[31] G. S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 334.
[32] M. BODENSTEIN, *Z. physik. Chem. 85* (1913) 329.

Tabelle 2. Aciditäts- (OH-Gruppen) und Azokupplungsgeschwindigkeitskonstanten von 1-X-2-Naphthol-6-sulfosäuren



(14)

pH = 4,6 bis 6,2

X =	Cl	Br	I	H
pK_a	7,27	7,30	7,40	9,00
k ($l \cdot Mol^{-1} \cdot Min^{-1}$)	$2{,}90 \times 10^3$	$3{,}76 \times 10^3$	$6{,}12 \times 10^4$	$4{,}19 \times 10^5$

Beide experimentellen Beweise – nichtlineare Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeit und des Isotopeneffektes von Art und Konzentration der Base – konnten 1955 mit Hilfe der Azokupplung von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure gegeben werden[33]. Da diese Resultate in viele Lehr- und Handbücher eingegeangen sind, werden sie hier nicht erneut diskutiert. Ebenso soll hier ihre Anwendung zur Deutung wichtiger Effekte der technischen Azochemie (Pyridinkatalyse, *o*/*p*-Verhältnis usw.) nicht mehr behandelt werden.

Es ist mir jedoch ein Bedürfnis, an dieser Stelle in Dankbarkeit der Generation von älteren Azochemikern zu gedenken, aufgrund deren Erfahrungen es auf Anhieb möglich war, eine für diese Untersuchungen günstige Kombination von Diazo- und Kupplungskomponente aus dem riesigen Schatz der bekannten Azokupplungen auszuwählen.

Dieses Beispiel der *quantitativen* Anwendung des Stationäritätsprinzipes von BODENSTEIN bildete den Anstoß zu analogen Untersuchungen anderer Mechanismen der organischen Chemie. So regte es BUNNETT[34] dazu an, mit dieser Methode die alte Streitfrage, ob nukleophile Substitutionen in der aromatischen Reihe gleich wie aliphatische S_N2-Reaktionen, d.h. einstufig oder über ein Zwischenprodukt, ablaufen, eindeutig abzuklären. BUNNETT konnte mit seinen Mitarbeitern RANDALL, GARST und BERNASCONI[35] zeigen, daß die nukleophile aromatische Substitution – abgesehen von der nukleophilen Substitution von Diazonium-Ionen und den Arin-Reaktionen – ein Zweistufen-Additions-Eliminations-Vorgang ist.

Ein bis heute in mechanistischer und präparativer Beziehung unbefriedigend diskutiertes Problem ist jedoch die Substitution anderer Gruppen als Wasserstoff bei Azokupplungen. Zur technologischen Seite sei dazu nur auf die Verwendung von 2,1-Naphthylaminsulfosäure (Tobias-Säure) anstelle des stark carcinogenen β-Naphthylamins hingewiesen. Hier ist nicht ein Proton, sondern das Molekül SO_3 die elektrofuge Abgangsgruppe.

Nicht nur Sulfo-, sondern auch Carboxyl-, Sulfonamid-, Methylol-, Halogen-, ja sogar ganze Diphenylcarbonium-Gruppen können bei Azokupplungen abgespalten werden[36]. Von welchen Faktoren hängen diese Reaktionen ab? Welches ist ihr Mechanismus? Gibt es hier ebenfalls katalytische Effekte?

Da das Gebiet der elektrofugen Abgangsgruppen bis heute kaum systematisch bearbeitet wurde[37], hat P.B. FISCHER[20] die Azokupplung (14) von 2,6-Naphtholsulfosäurederivaten, die in 1-Stellung Substituenten tragen, in bezug auf Produkte und Mechanismus näher studiert.

In Tabelle 2 sind seine kinetischen Resultate zusammengefaßt. Alle Reaktionen sind im untersuchten pH-Bereich (pH 4,2 bis 6,5) spezifisch durch Hydroxyl-Ionen katalysiert. Dies beweist, daß – wie üblich – nicht das Naphthol, sondern das Naphtholat-Ion in die eigentliche Substitution eintritt. Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten basieren deshalb auf den entsprechenden Naphtholat-Konzentrationen, sind also pH-unabhängig.

Die Zunahme der Reaktivität in der Reihe Cl < Br < I < H entspricht *ungefähr* der Stabilität der entsprechenden Kationen und der Abnahme des elektronenanziehenden Effektes in dieser Folge. Man würde jedoch erwarten, daß das Brom- um *mehr* als den Faktor 1,3 rascher reagieren sollte als das Chlorderivat.

Dies hat einen mechanistischen Grund. Die Substitution von 2-Naphthol-6-sulfosäure selbst (X = H) ist nicht durch allgemeine Basen katalysiert, diejenige der Chlor- und Jodderivate nicht (soviel wir bis heute wissen) durch Halogenkation-Akzeptoren, wohl aber die Bromverbindung. Diese Reaktion wird durch Thiosulfat beschleunigt.

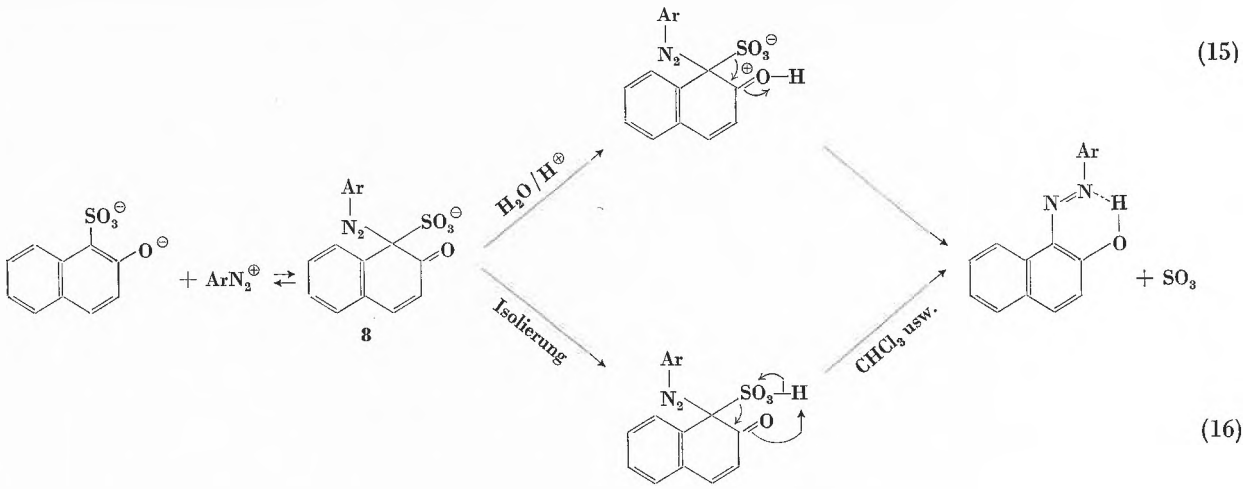
[33] H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1597, 1617, 1623; H.F. HODSON, O.A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1816.

[34] J.F. BUNNETT, persönliche Mitteilung.

[35] J.F. BUNNETT mit J.J. RANDALL, R. GARST und C.F. BERNASCONI, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6020, *87* (1965) 3879, *87* (1965) 5209.

[36] Übersicht: H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, Kapitel 9.5, sowie H. ZOLLINGER, *Diazo and Azo Chemistry*, New York 1961, Kapitel 10.5.

[37] Uns sind nur folgende Arbeiten bekannt: *Fragmentierung von α-Aminoketoximen*, H.P. FISCHER und C.A. GROB, *Helv. Chim. Acta 46* (1963); *Protodesilylierung, -degermylierung, -destannylierung und -deplumbilierung*, C. EABORN und K.C. PANDE, *J. Chem. Soc. 1960*, 1566.



Deshalb ist hier nicht die Anlagerung des Diazonium-Ions, sondern die Spaltung der Bindung zur Abgangsgruppe reaktionsgeschwindigkeitslimitierend.

Dieser katalytische Effekt ist uns deshalb sehr willkommen, weil er erlaubt, das BODENSTEINsche Stationäritätsprinzip anzuwenden. Es ergibt sich eine nichtlineare Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit von der Thiosulfat-Konzentration (Abb. 1), wodurch bewiesen ist, daß auch diese Substitution nach dem Zweistufenmechanismus abläuft.

Von präparativem Interesse ist die Wirkung einer Sulfogruppe am reagierenden Kohlenstoffatom. Wie erwähnt, wird diese im Falle der 2,1-Naphthylaminsulfosäure glatt abgespalten. Bei der 2,1-Naphtholsulfosäure sind die Verhältnisse jedoch komplizierter. Wie bei der Besprechung der stabilisierten Diazoniumverbindungen erwähnt, handelt es sich bei der in saurer Lösung entstehenden Verbindung weder um ein Diazoarylsulfonat, wie ROWE[18] glaubte, noch – nach BUCHERER[38] – um einen Diazoäther, sondern um einen EDA-Komplex. Schwach alkalisch erhält man jedoch eine andere Verbindung, der ROWE die Struktur **8** zuordnete. Durch NMR-Untersuchungen konnten wir bestätigen, daß es sich um den σ-Komplex der Substitution handelt.

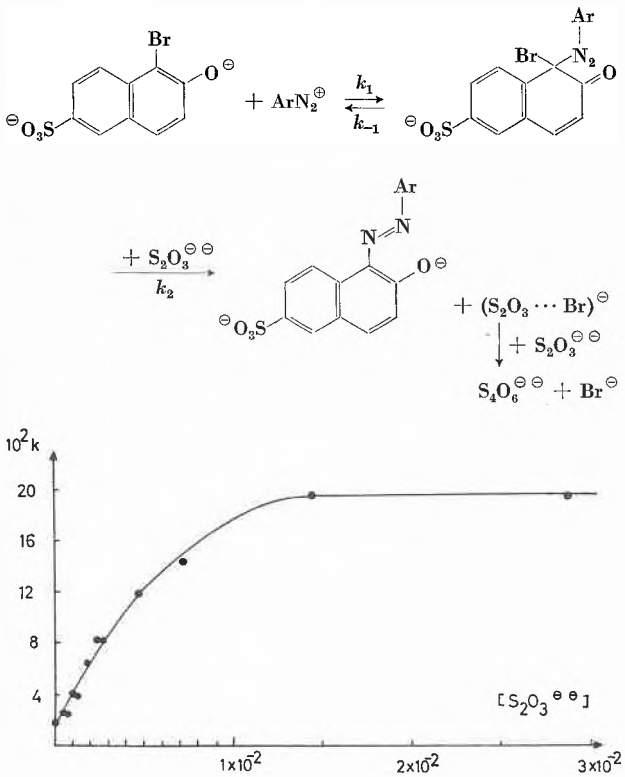


Abb. 1. Katalyse der Azokupplungs-Debromierung durch Thiosulfat

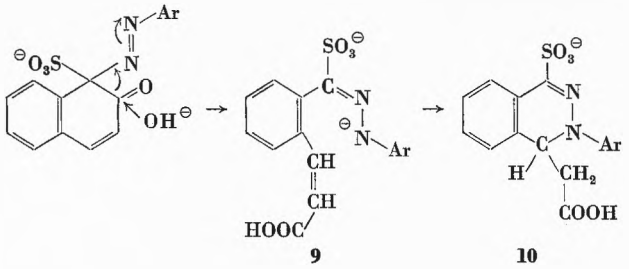
Durch Säurezugabe geht der σ-Komplex unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in den Azofarbstoff über (15). Dieser *säure*-katalysierte Übergang (σ-Komplex → Produkt) ist grundsätzlich aus Arbeiten von ERSHOV und VOLODKIN[39] sowie DE LA MARE *et al.*[40] über die Bromierung von 2,6-Di-tert.butylphenol bekannt.

Der σ-Komplex läßt sich isolieren. Er ist in aprotischen Lösungsmitteln, wie Chloroform usw., löslich und lagert sich dort, im Gegensatz zur wässerigen Lösung, *ohne* Zugabe einer Fremdsäure in den Azofarbstoff um (16). Es handelt sich hier offenbar um eine intramolekulare Säurekatalyse einer Desulfonierung.

In stärker alkalisch wässeriger Lösung erfolgt jedoch eine merkwürdige Spaltung des einen Ringes des Naphthalingerüstes (17). Nach ROWE geht der σ-Komplex **8** über das Zimtsäurederivat **9** in die Dihydrophthalazinverbindung **10** über. Während noch vor kurzem eine solche Spaltung von Naphthalin sehr überraschend erschien, kann dies heute aufgrund der Aufklärung des Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung zweiter Art von Ketoximen[41] (18) leicht verstanden werden.

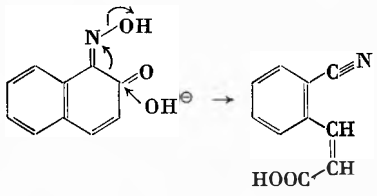
[38] H.T.BUCHERER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 47; H.T.BUCHERER und A.FRÖHLICH, *J. prakt. Chem. 132* (1931) 72.
[39] V.V.ERSHOV und A.A.VOLODKIN, *Izvest. Akad. Nauk* SSR *1962*, 730.
[40] P.B.D. DE LA MARE, O.M.H. DEL DUSOUQUI, J.G.TILLETT und M.ZELTNER, *J. Chem. Soc. 1964*, 5306.
[41] H.P.FISCHER und C.A.GROB[37].

Rowe-Reaktion

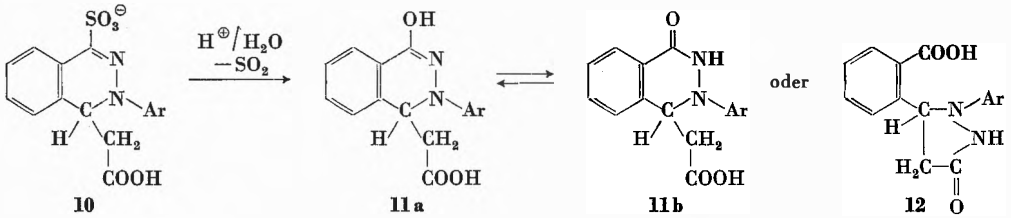


(17)

Ketoxim-Fragmentierung



(18)



(19)

408 nm, $\varepsilon = 30800$

IR: COOH 5,83 μ
$SO_3^{\ominus}$ 8,15, 9,39 μ

NMR: CH_2 2,6 p.p.m. (*D*, 7 cps)
CH 5,7 p.p.m. (*T*, 7 cps)

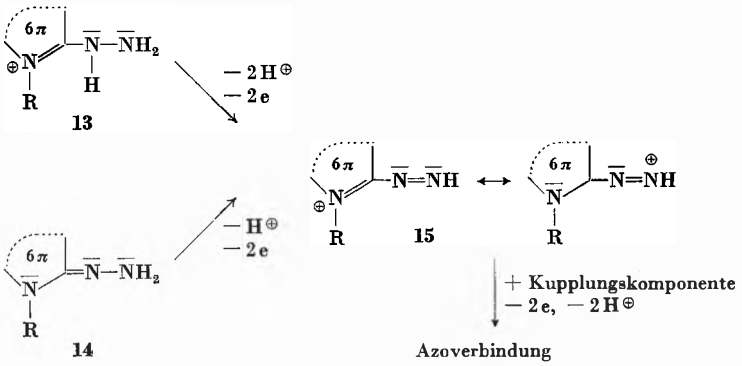
351 nm, $\varepsilon = 1200$

IR: COOH 5,86 μ
CONH 5,96 μ

NMR: CH_2 2,8 p.p.m. (*M*)
CH 5,5 p.p.m. (*Q*)

Während unsere eigenen experimentellen Resultate (NMR) die Struktur von **10** bestätigen, ist dies für das aus der Dihydrophthalazinsulfosäure mit Säure erhaltene Produkt nicht der Fall. Die Kernresonanzdaten sind kaum mit den Verbindungen **11a** oder **11b** (nach ROWE), wohl aber mit der Fünfringstruktur **12** vereinbar. Wir sind zur Zeit mit der unabhängigen Synthese derartiger Verbindungen beschäftigt, um damit die Konstitution der Roweschen Umlagerungsprodukte endgültig abzuklären.

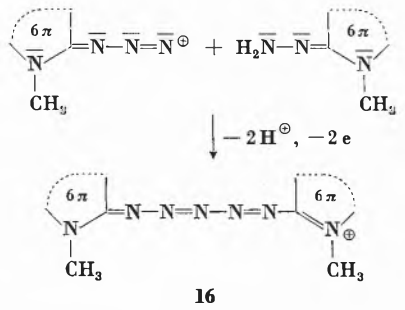
Während diese Arbeiten über Azokupplungen nicht zu den erwarteten Azoverbindungen führen, ist seit zehn Jahren eine Gruppe von Reaktionen bekanntgeworden, bei denen man Azokörper auf anderen Wegen als der klassischen Azokupplung erhält, vor allem die durch HÜNIG[42] erschlossene oxydative Kupplung, bei der amidazonartige Hydrazone (z. B. **13** oder **14**) oxidativ in eine elektrophil wirkende Diazonium-Stufe **15** übergeführt werden.



(20)

[42] S. HÜNIG *et al.*, *Angew. Chem.* *70* (1958) 215, *74* (1962) 818.

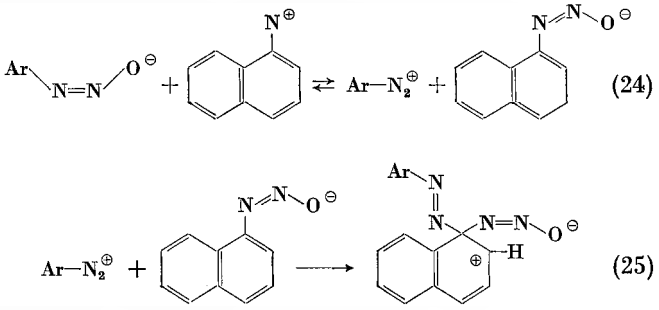
Die oxidative Kupplung ist nicht nur präparativ interessant, weil sie nicht oder nur schwer herstellbare Azofarbstoffe leichter zugänglich macht; sie bildet auch ein wichtiges systematisches Bindeglied zur Synthese der für die Farbenphotographie wichtigen Chinonimine und führt außerdem, z. B. über die vor allem von BALLI[43] bearbeiteten Azidiniumsalze zu Azamethinen, z. B. dem Pentaazamethin **16**, und zu aliphatischen Azoverbindungen[44].



(21)

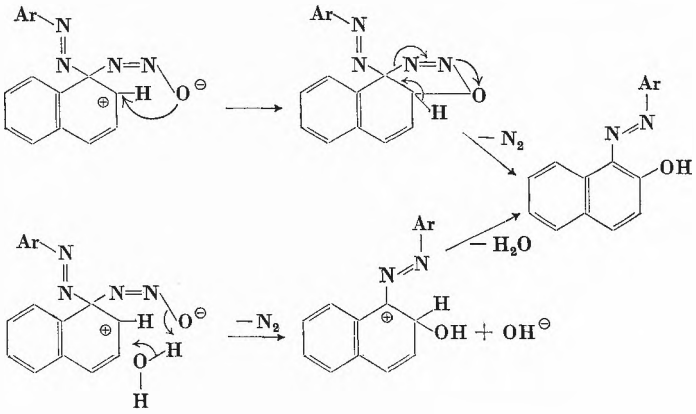
16

Eine mit Hilfe von mit ^{15}N markierten Diazoverbindungen und strukturellen Variationen durchgeführte mechanistische Untersuchung[46] hat zwar ergeben, daß die präparative Bedeutung dieser Reaktionen wegen ihrer Nebenprodukte beschränkt ist. Hingegen macht sie Mechanismen wahrscheinlich, z. B. (24 bis 26) für die Reaktion (22), bei denen die Diazosulfonat- bzw. Diazotatgruppe dem *Aromaten* nukleophilen Charakter verleiht. Diese bis jetzt kaum bekannte Eigenschaft der-



(24)

(25)



(26a)

(26b)

Der klassischen Azokupplung scheinbar näher stehen die beiden Azosynthesen von SUCKFÜLL und DITTMER[45]. Dabei entsteht gemäß den Bruttoreaktionsgleichungen (22) und (23) bei der ersten Synthese aus einem Aryldiazonium-Ion mit einem Aryldiazosulfonat-Ion eine Diarylazoverbindung, bei der zweiten Synthese mit einem Aryldiazotat ein *o*-Hydroxyazokörper. Besonders durch die Reaktion (22) können Azoverbindungen gewonnen werden, die sonst kaum zugänglich sind.

artiger Diazoverbindungen läßt sich vielleicht in Zukunft auch anderweitig synthetisch auswerten.

Daß Azoverbindungen auf ganz unerwartete Weise entstehen können, zeigt eine Untersuchung von CURTIN *et al.*[47], die auf früheren Beobachtungen von H. WIELAND und HÖCHTLEN[48] beruht. Aus dem Carbanion von Phenylnitroacetonitril entsteht mit Triphenylchlormethan neben andern Produkten eine rote, neutral und alkalisch stabile Verbindung, der die Struktur eines 1,2-Disazostil-

$$Ar{-}N_2^{\oplus} + Ar'{-}N_2{-}SO_3^{\ominus} \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + SO_3 + N_2 \qquad (22)$$

$$HAr{-}N_2^{\oplus} + HAr'{-}N_2{-}O^{\ominus} \rightarrow HAr{-}N{=}N{-}Ar'{-}OH + N_2 \text{ oder} \qquad (23)$$

$$HAr'{-}N{=}N{-}Ar{-}OH + N_2$$

[43] H. BALLI und F. KERSTING, *Liebigs Ann. Chem. 647* (1961) 1, *663* (1963) 96; H. BALLI, *Angew. Chem. 76* (1964) 995, Vortrag am 3. Internationalen Farbensymposium in Interlaken 1967 und weitere Arbeiten.

[44] H. BALLI, *Liebigs Ann. Chem. 647* (1961) 11; H. BALLI und R. GIPP, *Liebigs Ann. Chem. 699* (1966) 133.

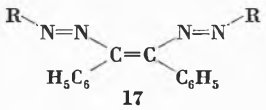
[45] F. SUCKFÜLL und H. DITTMER, *Chimia 15* (1961) 137.

[46] M. CHRISTEN, L. FUNDERBURK, E. A. HALEVI, G. E. LEWIS und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1376.

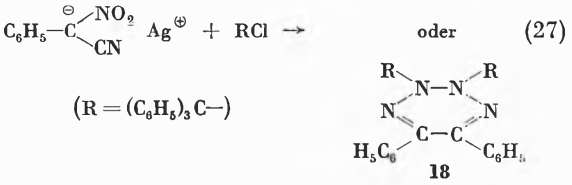
[47] D. Y. CURTIN, R. H. CRAWFORD und D. K. WEDEGAERTNER, *J. Org. Chem. 27* (1962) 4300.

[48] H. WIELAND und A. HÖCHTLEN, *Liebigs Ann. Chem. 505* (1933) 237.

bens **17** oder des valenztautomeren Tetrazins **18** zugeschrieben wird. Als vinyloges Disazoalkan kommt **17** erhebliche grundsätzliche Bedeutung zu.



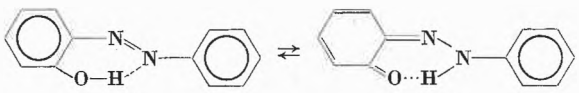
17



(27)

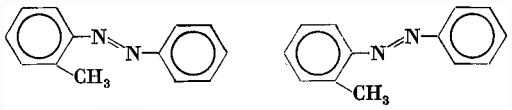
3. Struktur und Reaktionen von Azoverbindungen

Noch viele ungelöste Probleme geben uns Struktur und Eigenschaften von Azoverbindungen auf. Die *cis-trans*-Konfigurationsisomerie ist zwar seit 1938 bekannt[14]. Für *o*-Hydroxyazobenzol ergibt sich aus den Infrarotspektren, daß eine Wasserstoffbrücke zwischen OH-Gruppe und β-ständigem Stickstoffatom vorhanden ist; die Elektronenspektren erlaubten die Differenzierung zwischen dem *o*-Hydroxyazo-Ketohydrazon-Tautomerenpaar. Dadurch ist die *syn*-planare Konformation **19** für die Hydroxyazoform sichergestellt[49].



19 **20**

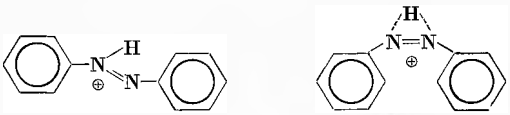
Wie steht es jedoch bei anderen Azobenzolen? Für 2-Methyl-azobenzol deuten Dipolmessungen von Feichtmayr[50] auf die syn-planare, Kalottenmodelle jedoch auf die anti-planare Konformation (**21** bzw. **22**).



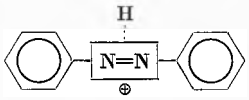
21 **22**

Dieses Problem haben kürzlich Haselbach und Heilbronner[51] durch eine Auswertung der NMR-Signale der Methylprotonen dieser und verwandter Verbindungen gelöst. Zur chemischen Verschiebung tragen eine Reihe von Effekten bei, die die Abschirmung bestimmen. In diesem Fall wurden die Anisotropie der einsamen Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen und der N=N-Doppelbindung, der Ringstromeinfluß des zweiten Phenylrings und der Van-der-Waals-Kontaktterm der Methylprotonen mit N_α bzw. N_β für alle Verdrillungswinkel der N—C-Bindung von 0° bis 180° berücksichtigt. Das Resultat ergibt, daß neben einer um 45° verdrillten syn-planaren Konformation, die aber nicht mit den UV-Spektren und polarographischen Daten vereinbar ist, nur die anti-planare Konformation **21** eine berechnete chemische Verschiebung ergibt, die mit dem experimentellen Resultat übereinstimmt. Die Übertragung auf sterisch fixierte Verbindungen (z. B. 6- und 2'- Methyl-2-hydroxyazobenzol) zeigte, daß die Rechengrundlagen richtig sind. Die Konformation **21** ist damit gesichert.

Die Beantwortung dieser Frage ist eine wesentliche Voraussetzung für die Lösung des Problems der Struktur des Azonium-Kations, d.h. des Protonierungsproduktes von Azobenzol. Die meist angenommene Struktur **23** glaubten Jaffé, Yeh und Gardner[52] aufgrund von *p*K-Messungen durch **24** ersetzen zu müssen.



23 **24**



25

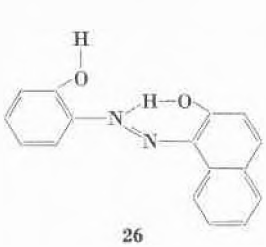
24 konnten Gerson und Heilbronner[53] jedoch ausschließen, da **24** nicht nur die konjugate Säure von *trans*-, sondern auch von *cis*-Azobenzol sein sollte. Daneben wurde aber noch in Betracht gezogen, daß das Proton seitlich (über einen nicht näher bekannten Mechanismus) oder als π-Komplex[54] über den beiden Azostickstoffen liegt (**25**).

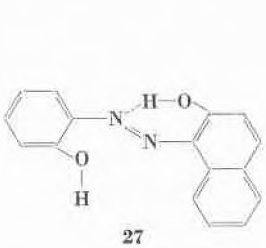
Da einzig in **23** eine asymmetrische Azonium-Verbindung vorliegt, sollten sich **24** und **25** dann sicher ausschließen lassen, wenn für ein symmetrisch disubstituiertes Azobenzolderivat verschiedene physikalische oder physikalisch-chemische Daten für die beiden Substituenten in der Azoniumsäure nachgewiesen werden können. Haselbach[51] konnte zeigen, daß dies u. a. für die chemischen Verschiebungen der Methoxyprotonen von 2,2'-Dimethoxyazobenzol in stark saurer Lösung bei —30° der Fall ist.

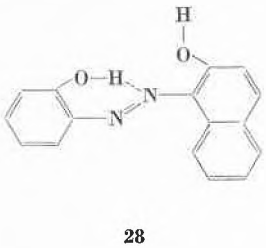
Damit dürfte die unsymmetrische Struktur **23** wohl endgültig gesichert sein.

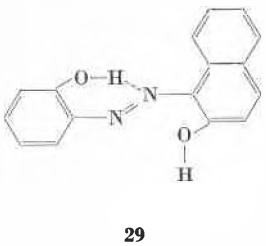
Mit den Protonadditionsprodukten haben wir das Gebiet der *Reaktionen von Azoverbindungen* betreten. Betrachten wir es im Überblick, so fällt auf, wie wenig darüber gearbeitet worden ist. Kommt dies daher, daß mit

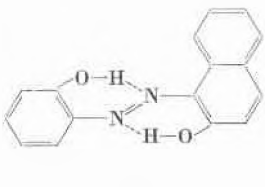
[49] Zur Definition syn-planar/anti-planar vgl. W. Klyne und V. Prelog, *Experientia 16* (1960) 521.
[50] F. Feichtmayr, zitiert von E. Haselbach[51].
[51] E. Haselbach, Diss. ETH 1967.
[52] H.H. Jaffé und R.W. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 319; S.J. Yeh und H.H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 3274, 3279.
[53] F. Gerson und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1879.
[54] J.H. Collins und H.H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4708.
[55] G. Cilento, *J. Org. Chem. 24* (1959) 2015; G. Saupe und H. Maier, *Z. Naturforsch. 18a* (1963) 336.

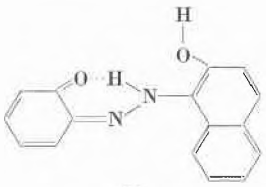

26

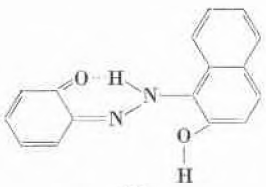

27

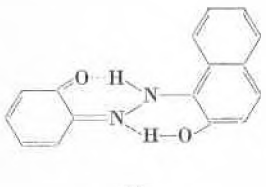

28

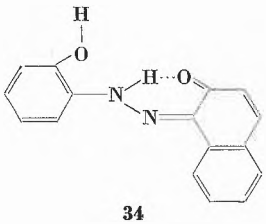

29

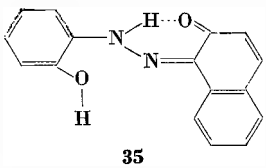

30

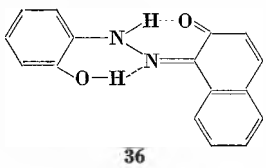

31


32


33


34


35


36

der Herstellung des Azo*farbstoffes* nur noch an seine Applikation, aber zu wenig an seine chemische Reaktivität gedacht wurde?

In klarem Zusammenhang zur Applikation steht die Metallkomplexbildung. Hier sind die *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen besonders wichtig. Doch hat man bis heute noch nicht untersucht, welche der beiden OH-Gruppen in den ja durchwegs unsymmetrischen komplexbildenden Farbstoffen mit einem der Azostickstoffatome eine Wasserstoffbrücke bildet. Für einen Azofarbstoff aus einem *o*-Diazophenol und β-Naphthol sind allein für das Hydroxyazotautomere die 4 Konformationen **26** bis **30** denkbar[56]. Dazu kommen noch 6 Ketohydrazon-Isomere **31** bis **36**![57]

Nahe verwandt mit diesem Problem ist die Struktur der 1:2-Metallkomplexe mit dreizähnigen Liganden, d.h. Azoverbindungen, die in *o*- und *o'*-Stellung zur Azogruppe Elektronendonator-Substituenten tragen. Nachdem PFEIFFER und SAURE[58] schon 1941 die aufgrund der WERNERschen Koordinationslehre zu erwartenden optischen Isomeren nachweisen konnten, gelang SCHETTY[59] 1961 die chromatographische Auftrennung und Isolierung von 4 Stereoisomeren, einem sogenannten Drew-Pfitzner-Komplex mit senkrecht zueinander angeordneten Ebenen der beiden Azofarbstoffe und drei sandwichartigen Strukturen, die wir als «Schetty-Komplexe» bezeichnen möchten, da es sich hier zweifellos um die wichtigste Entdeckung der Grundlagenforschung der letzten drei Jahrzehnte auf dem Gesamtgebiet der Komplexfarbstoffe handelt. Korrelationen zwischen Spektren und Konstitution, vor allem der Einfluß der Chelatringgröße, ermöglichten, zwischen Drew-Pfitzner- und Schetty-Typen zu unterscheiden. Schetty-Isomeren unter sich zu differenzieren, wird jedoch wohl nur auf Grund von Röntgenstrukturanalysen möglich sein. Bis jetzt ist röntgenographisch erst ein Drew-Pfitzner-Typ durch A. NIGGLI *et al.*[60] aufgeklärt worden. Diese Untersuchung hat eindeutig ergeben, daß *eines*, nicht beide Azostickstoffatome als Ligand dient. Die auch in neuesten Arbeiten[61] noch gebrauchte Schreibweise mit einer in bezug auf die Azogruppe symmetrischer Bindung sollte deshalb verlassen werden, obschon wir heute noch nicht wissen, *welches* der beiden Atome als Ligand dient.

[56] Auf Grund der großen *p*K-Differenz $pK_1 - pK_2$ der beiden Hydroxylgruppen (vgl. z. B. Eriochromschwarz T, $pK_1 = 6{,}3$, $pK_2 = 11{,}5$ nach G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta 31* [1948] 678) sind die drei Konformationsisomeren **30**, **33** und **36**, bei denen die zweite OH-Gruppe mit dem anderen Azostickstoffatom eine H-Brücke bildet, wahrscheinlich sehr unbeständig.

[57] Die drei benzochinoiden sind sicher weniger stabil als die naphthochinoiden Isomere. Das Problem der Hydroxyazo-Tautomerie hat in neuerer Zeit E. FISCHER untersucht, vgl. Zusammenfassung in *Fortschr. chem. Forsch. 7*, (1967) 619–622.

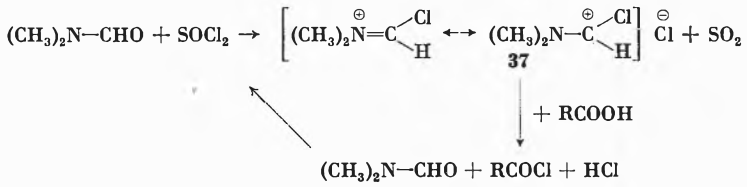
[58] P. PFEIFFER und S. SAURE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 74* (1941) 935.

[59] G. SCHETTY und W. KUSTER, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 2193; G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 809, 1026, 1095, 1473, *46* (1963) 1132, *47* (1964) 921, *48* (1965) 1042; *Chimia 18* (1964) 244.

[60] R. GRIEB und A. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 317.

Noch mehr ungelöste Probleme existieren auf dem Gebiete der typisch organisch-chemischen Reaktionen von Azoverbindungen. Ist die Phenylazogruppe ein *o/p*- oder ein *m*-dirigierender Substituent? Erst seit einigen Jahren sind HAMMETTsche σ-Werte des *m*- und *p*-Phenylazorestes bekannt[62]. Sie lassen auf einen desaktivierenden, *m*-dirigierenden Charakter (−I, −M) schließen. Überblickt man jedoch die wenigen elektrophilen Substitutionen, die mit Azobenzol durchgeführt wurden, so findet man vorwiegend *p*- neben einigen *m*-Produkten sowie Verbindungen, die durch Reaktion an der Azogruppe entstanden sind[63].

Eine Reaktion von Azokörpern soll hier noch erwähnt werden, weil sie einerseits die Entwicklung einer neuen Klasse von Pigmentfarbstoffen ermöglichte, anderseits aber in der Folge auf manche andere Gebiete der organischen Chemie anregend wirkte. SCHMID und MORY[64] fanden, daß carboxylgruppenhaltige Azofarbstoffe nur dann ohne Schwierigkeiten mit Thionylchlorid in die entsprechenden Säurechloride übergeführt werden konnten, wenn dem Reaktionsgemisch etwas Dimethylformamid zugegeben wurde. Diese Entdeckung ermöglichte den Aufbau extrem schwer löslicher und nebenproduktefreier Disazopigmente, den Chromophthalfarbstoffen der CIBA. Die mechanistische Untersuchung[65] ergab, daß die Reaktion über Dimethylformamidchlorid (**37**) führt, das ein wirkungsvolleres und deshalb unter milderen Bedingungen anwendbares elektrophiles Reagens ist als Thionylchlorid. In der Folge hat diese Methode auch für viele andere Säurechloriddarstellungen, z.B. in der Peptidchemie[66], Anwendung gefunden. Außerdem ergaben sich damit auch Querverbindungen zur VILSMEIERschen Aldehydsynthese[67] und Möglichkeiten zu ihrer Erweiterung auf die Darstellung von Ketonen. So wurde die Formamidchlorid-Methode von KENNER *et al.*[68] für Pyrroketon-Synthesen, die für den Aufbau von Porphyrinen interessant sind, angewandt. Dimethylformamidchlorid läßt sich auch für Cyanin-Synthesen statt Orthoameisensäureester verwenden[69]. Weitere Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindung sind kürzlich von FIESER und FIESER[70] zusammengestellt worden.



(28)

4. Schlußbemerkung

Wir sind von der Stellung der Azochemie in der organischen Chemie der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ausgegangen. Wir wissen, daß die Verhältnisse heute anders geworden sind. Noch lange nicht alle Probleme der Azochemie sind jedoch gelöst. Die besprochenen Fragen sollen einen ganz grundsätzlichen Unterschied zu jener Zeit zeigen: Während früher Azo- und nur Azochemiker Probleme für sich, für ihr eigenes Gebiet bearbeiteten und lösten, kommen heute die Antworten oft aus anderen Forschungskreisen, oder Azochemiker gelangen zu Erkenntnissen und zur Entdekkung von Reaktionen, die außerhalb der eigentlichen Azochemie Bedeutung erlangen.

Mehr denn je ist es deshalb heute nötig, daß Forscher an Hochschulen *und* in der Industrie nicht zu einseitigen Spezialisten werden, daß sie wach und aufgeschlossen gegenüber Anregungen von außen sind, daß sie über ihren eigenen Kreis hinaussehen. Nur so bleibt unser altes, aber schönes Arbeitsgebiet noch lange jung!

[61] H. BAUMANN und H. R. HENSEL, *Fortschr. chem. Forsch. 7* (1967) 643.
[62] M. SYZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 383.
[63] Zusammenfassung H. ZOLLINGER, *Diazo und Azo Chemistry*, New York 1961, S. 292–3.
[64] DBP 1026750, CIBA (Erfinder: M. SCHMID und R. MORY) 1956.
[65] Z. ARNOLD, *Chem. Listy 52* (1958) 2013; CH. JUTZ, *Chem. Ber. 91* (1958) 850; H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1653.
[66] M. ZAORAL und Z. ARNOLD, *Tetrahedron Letters 1960*, Nr. 14, S. 9.
[67] DBP 1060375, CIBA (Erfinder: E. JENNY) 1956; H. H. BOSSHARD und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1659.
[68] J. A. BALLANTINE, A. H. JACKSON, G. W. KENNER und G. MCGILLIVRAY, *Tetrahedron*, Suppl. 7 (1966) 241.
[69] H. H. BOSSHARD, E. JENNY und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 1203.
[70] L. F. FIESER und M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, New York 1967, S. 286–9.

Aromatische 10- und 14 π-Elektronensysteme

Von E. Vogel

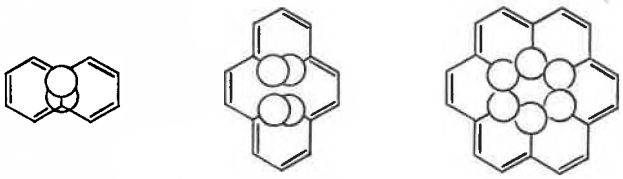
Institut für Organische Chemie, Universität Köln

Summary

Hückel's molecular orbital theory predicts that monocyclic fully conjugated polyenes containing a closed shell of $(4n+2)\,\pi$-electrons should be aromatic provided their carbon skeleton can attain a reasonably planar configuration. In the case of the elusive benzene homolog [10]annulene (two *trans* double bonds) severe steric interactions of the two internal hydrogen atoms exist in a planar arrangement. Consequently, this molecule cannot be expected to be aromatic. Molecular models, however, indicate that replacement of the internal hydrogen atoms in [10]annulene by a methylene group, by oxygen or by an imino group should allow the C_{10}-skeleton to become nearly planar. The resulting bridged [10]annulenes may therefore be considered to be suitable models to test Hückel's rule for the neutral $10\,\pi$-electron system. 1.6-Methano-[10]annulene (I), 1.6-oxido-[10]annulene (XXXIII), and 1.6-imino-[10]annulene (XXXVII) were synthesized from 1.4.5.8-tetrahydronaphthalene and shown to be aromatic molecules according to both chemical and physical criteria. The existence and aromaticity of these molecules suggested the idea of a homologous series of bridged annulenes (XXXVIII, XXXIX, XL etc.) which like the corresponding acenes contain $(4n+2)\,\pi$-electrons. From an inspection of Stuart-Briegleb models of XXXIX and XL it follows that substantial planarity of the carbon perimeter is only possible in the *syn*- and all-*syn* forms and with oxygen atoms or imino groups as bridges. The validity of this concept is dramatically demonstrated by the synthesis of aromatic *syn*-bisoxido-[14]-annulene and olefinic anti-bismethano-[14]annulene.

Von den organischen Chemikern anfänglich kaum beachtet, leitete in den dreißiger Jahren E. Hückel[1] durch die Entwicklung der Molekular-Orbital-Theorie ungesättigter Systeme ein neues Kapitel in der Geschichte aromatischer Verbindungen ein. Die Hückelsche MO-Theorie beinhaltet bekanntlich das Postulat, daß aromatischer Charakter nicht auf Verbindungen mit einer Sextett-Elektronenkonfiguration beschränkt ist, sondern allgemein zyklisch konjugierten Systemen mit $(4n+2)\,\pi$-Elektronen zukommt, vorausgesetzt, daß ein ebenes oder annähernd ebenes Kohlenstoffgerüst gewährleistet ist. Es bedurfte der Entdeckung der Tropolone[2] und des Tropyliumions[3], um die volle Bedeutung dieser Theorie offenbar werden zu lassen. Inzwischen ist die Zahl der neuartigen nichtbenzoiden aromatischen Systeme, die die Versuche, die Hückel-Regel zu verifizieren, hervorgebracht haben, bereits Legion. Lag den Tropyliumverbindungen noch das Elektronensextett zugrunde, so wurde dieser Rahmen gesprengt, als durch die Synthese von Cyclopropenyliumionen[4] Vertreter mit 2- und durch die des Cyclooctatetraendianions[5] und Cyclononatetraenylanions[6] solche mit 10 π-Elektronen bekannt wurden.

Die durch die Hückel-Theorie eröffnete Perspektive, daß Benzol noch aromatische Homologe besitzt, nämlich solche mit 10, 14, 18, also $(4n+2)\,\pi$-Elektronen, mußte dem organischen Chemiker gleichsam als eine Herausforderung erscheinen. Um die Erschließung dieses faszinierenden Neulands hat sich vor allem der Arbeitskreis von F. Sondheimer Verdienste erworben. Im Laufe der letzten Jahre vermochten Sondheimer *et al.*[7] bis zum 30-gliedrigen Ring fast die gesamte Reihe der Benzolhomologen – die sogenannten Annulene – zu präparieren. Eine der wenigen Ausnahmen bildete das potentiell aromatische, und daher besonders interessante Cyclodecapentaen ([10]Annulen), doch konnte über dessen Synthese jüngst van Tamelen[8] berichten. Die Annulene stellen unabhängig davon, ob man es mit $(4n+2)$- oder $4n$-π-Elektronensystemen zu tun hat, sehr reaktive Verbindungen dar, die sich – abgesehen von der Nitrierung beim [18]Annulen[9] – bisher keinen elektrophilen Substitutionen unterwerfen ließen. Im Falle der $(4n+2)$-π-Elektronensysteme[10]- und [14]Annulen, für die man am ehesten benzolähnliches Verhalten erwartet hätte, ist die beobachtete hohe Reaktivität durch eine sterische Konjugationsbehinderung erklärbar. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, verbietet es bei diesen Molekülen die Raumbeanspruchung der innerhalb der Ringe befindlichen Wasserstoffatome, daß die Kohlenstoffgerüste eine ebene



[10] Annulen [14] Annulen [18] Annulen

Abb. 1

[1] E. Hückel, *Z. Physik 70* (1931) 204; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin 1938. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York 1961, S. 256.

[2] T. Nozoe in D. Ginsburg, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York 1959, S. 339. D. M. G. Lloyd, *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1966.

[3] W. v. E. Doering, *Theoretical Organic Chemistry*, Butterworths, London 1959, S. 35.

[4] R. Breslow und H. W. Chang, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 2367.

[5] T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 3784.

[6] T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2852; E. A. La Lancette und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2853.

[7] F. Sondheimer, in *Pure & Appl. Chem. 7* (1963) 363; F. Sondheimer, Special Publication No. 21, Chemical Society (London), im Druck.

[8] E. E. van Tamelen und T. L. Burkoth, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 151.

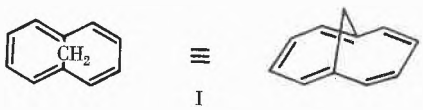
[9] F. Sondheimer, private Mitteilung.

Lage einnehmen können, es sei denn um den Preis starker Bindungswinkeldeformationen. Beim [18] Annulen, das als erstes Benzolhomologes sowohl die $(4n + 2)$-Regel erfüllt als auch ohne wesentliche gegenseitige Behinderung der inneren Wasserstoffatome eine ebene Konformation zu erreichen vermag, scheint dagegen ein Widerspruch zur Theorie vorzuliegen, denn der Polyencharakter dieses Kohlenwasserstoffs entspricht zweifellos nicht den klassischen Vorstellungen von einer aromatischen Verbindung.

Im Sinne der modernen Kriterien für Aromatizität, die sich nicht auf die chemische Reaktivität, sondern auf die Delokalisierung der π-Elektronen im Grundzustand des Moleküls beziehen[10], darf [18] Annulen jedoch als Aromat aufgefaßt werden. So besitzt [18] Annulen ähnlich dem Benzol die Fähigkeit, einen durch ein äußeres Magnetfeld im π-Elektronensystem induzierten Ringstrom aufrechtzuerhalten. Diese Eigenschaft erschließt sich aus dem NMR-Spektrum der Verbindung, in dem die inneren und äußeren Protonen als Folge des mit dem Ringstrom verbundenen sekundären Magnetfelds bei sehr hohem bzw. bei sehr tiefem Feld absorbieren (τ = 11,8 bzw. 1,1). Einen weiteren Hinweis auf eine aromatische Struktur des [18] Annulens liefert die Röntgenstrukturanalyse. Aus dieser geht hervor, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, die Bindungen des Konjugationssystems somit nicht alternieren[7].

Die eindrucksvolle Bestätigung, die die Hückel-Regel im Bereich ionischer $(4n + 2)\pi$-Elektronensysteme erfahren hat, rechtfertigte die Erwartung, daß auch neutrale 10- und 14π-Elektronensysteme aromatische Eigenschaften aufweisen, sofern sie nur in ebene Kohlenstoffskelette eingebettet sind. Es war ein naheliegender Gedanke, die vorausgesagte Aromatizität dieser Systeme dadurch sichtbar zu machen, daß man die der Koplanarität ihrer Ringgerüste im Wege stehenden Hindernisse beseitigt[11].

Bei Studien an Dreiding-Modellen wurden wir gewahr, daß bei einem Austausch der inneren Wasserstoffatome im [10] Annulen durch eine CH_2-Gruppe eine weitgehende, wenn auch nicht vollständige Einebnung des C_{10}-Gerüsts möglich ist. Das hiermit konzipierte 1,6-Methano-[10] annulen (I) schien uns daher ein geeignetes Modell, die Gültigkeit der Hückel-Regel für den Fall des neutralen 10π-Elektronensystems zu prüfen[12, 13].



I

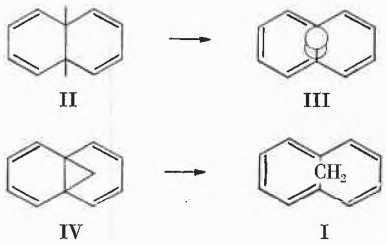
[10] J. A. Elvidge und L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* (London) *1961*, 859; L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky und A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4307.

[11] Vgl. hierzu die Synthese des aromatischen 14π-Elektronensystems *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren, V. Boekelheide und J. B. Phillips, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *51* (1964) 550.

[12] E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem. 76* (1964) 145.

[13] E. Vogel, Special Publication No. 21, Chemical Society (London), im Druck.

Als Vorbild für die Synthese von 1,6-Methano-[10]-annulen diente die vieldiskutierte, bislang jedoch nicht verifizierte, thermische Valenzisomerisierung des *cis*-9,10-Dihydronaphthalins (II)[14] zum [10] Annulen (III). Man überzeugt sich leicht davon, daß 1,6-Methano-[10]-annulen valenzisomer ist mit dem einen Cyclopropanring enthaltenden *cis*-9,10-Dihydronaphthalinderivat Tricyclo [4,4,1,0] undeca-2,4,7,9-tetraen (IV), das gewissermaßen als ein «doppeltes» Norcaradien aufzufassen ist. Von dieser Verbindung durfte man annehmen, daß sie sehr instabil ist und sich vermutlich spontan zum 1,6-Methano-[10] annulen isomerisiert. Ihre Synthese würde somit zugleich auf die Darstellung des gesuchten [10] Annulen-Kohlenwasserstoffs hinauslaufen.



Der denkbar einfachste Weg, zu dem «doppelten» Norcaradien zu gelangen, wäre die Addition von Methylen an die 9,10-Bindung des Naphthalins. Diese Reaktion ist jedoch gegenüber Additionen an andere Naphthalinbindungen sicher benachteiligt, da in ihrem Übergangszustand beide Kerne ihre aromatische Natur einbüßen würden. Tatsächlich ließ sich bei der Einwirkung von Methylen auf Naphthalin nur Addition an die 1,2-Bindung unter Bildung von Benzonorcaradien feststellen – in Übereinstimmung mit früheren Befunden von Doering[15].

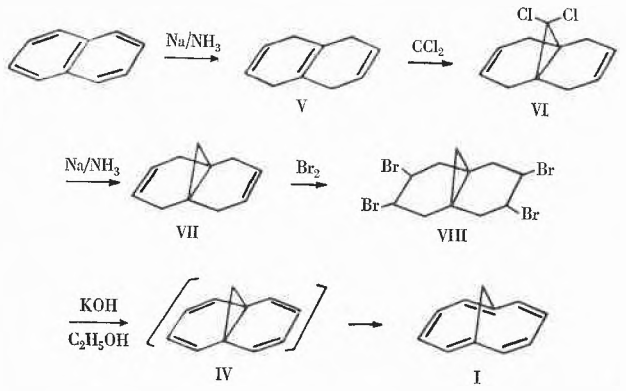
Das Scheitern der Direktumwandlung von Naphthalin in 1,6-Methano-[10] annulen zwang dazu, Naphthalin durch Birch-Reduktion zunächst in 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (V)[16] überzuführen. Auf das Trien V ließ man danach Dichlorcarben, erzeugt aus Chloroform und Kalium-tert.-butylat, einwirken, wobei unter selektiver Addition des Carbens an die nukleophilere zentrale Doppelbindung die Dichlorcyclopropanverbindung VI entstand. Die reduktive Eliminierung der Chloratome des Dichlorids mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte den Cyclopropankohlenwasserstoff VII, der dann weiter mit Brom in der Kälte in das Tetrabromid VIII umgewandelt wurde. Es bestand nun die Chance, von dem Tetrabromid durch baseninduzierte Abspaltung von vier Mol Bromwasserstoff in einem Zuge zum 1,6-Methano-[10] annulen zu gelangen. In einem orientierenden Versuch erhitzte man das Tetrabromid einfach mit alkoholischem Kaliumhydroxid. Offenbar wurden damit auf An-

[14] E. E. van Tamelen und B. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3296.

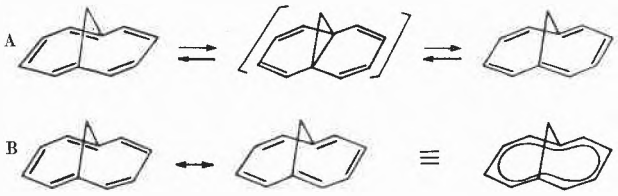
[15] W. v. E. Doering und M. J. Goldstein, *Tetrahedron 5* (1959) 53.

[16] W. Hückel und H. Schlee, *Chem. Ber. 88* (1955) 346.

hieb die optimalen Eliminierungsbedingungen getroffen, denn man erhielt in über 70prozentiger Ausbeute einen blaßgelben kristallinen Kohlenwasserstoff der erwarteten molekularen Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$[12].



Für diesen Kohlenwasserstoff mußten hauptsächlich die Strukturen des «doppelten» Norcaradiens und des isomeren 1,6-Methano-[10]annulens in Betracht gezogen werden. Liegt das Annulen vor, so erhebt sich sogleich die Frage nach der Natur seines 10π-Elektronensystems. Hierbei sind drei Möglichkeiten zu diskutieren:



Die erste, wenig wahrscheinliche, wäre ein 1,6-Methano-[10]annulen mit fünf fixierten Doppelbindungen. Dann hätte man in Analogie zum Cyclooctatetraen ein System mit fluktuierenden π-Bindungen zu erwägen. Eine solche Bindungsfluktuation könnte auf triviale Weise erfolgen oder auch durch eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerie mit einer geringen Gleichgewichtskonzentration des «doppelten» Norcaradiens verursacht sein (A). Die dritte und interessanteste Möglichkeit wäre schließlich die Gegenwart eines delokalisierten 10π-Elektronensystems, d.h. die Tautomerie-Pfeile (bei A) wären durch das Mesomerie-Symbol zu ersetzen (B).

Es liegt auf der Hand, daß die Lösung dieses reizvollen Strukturproblems nur durch Anwendung physikalischer, insbesondere spektroskopischer Untersuchungsmethoden herbeizuführen ist. Die wertvollsten Aufschlüsse versprach von vornherein die magnetische Kernresonanz.

Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (Abb. 2) ist sehr einfach. Es enthält lediglich ein acht vinylischen Protonen entsprechendes AA'BB'-System bei relativ niedrigem Feld, zentriert bei $\tau = 2{,}9$, sowie ein scharfes Signal für zwei Methylenprotonen bei auffallend hohem Feld, oberhalb des TMS-Standards bei $\tau = 10{,}5$. Das

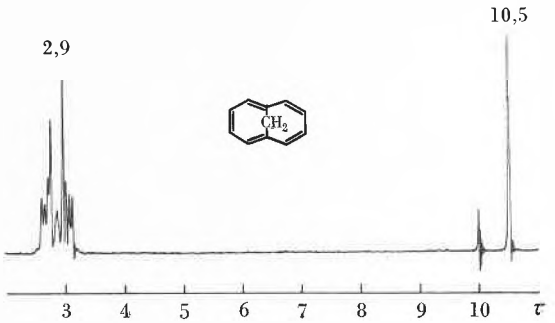


Abb. 2. NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens (I) (in CCl_4; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Vorhandensein eines einzigen AA'BB'-Systems einerseits und die Singulett-Natur des CH_2-Signals andererseits lassen den Schluß zu, daß die durch C^1, C^6 und das Methylen-C-Atom beschriebene Ebene eine Symmetrieebene des Moleküls darstellt, die Protonen der CH_2-Gruppe sich also in gleicher Umgebung befinden. Wie man sofort erkennt, wird dieser Symmetriebedingung sowohl das «doppelte» Norcaradien als auch das mesomere 1,6-Methano-[10]annulen gerecht. Sie wird darüber hinaus von dem tautomeren 1,6-Methano-[10]annulen erfüllt, vorausgesetzt daß die Fluktuation der π-Bindungen schneller erfolgt, als es der NMR-Zeitskala entspricht; die beobachteten chemischen Verschiebungen wären in diesem Falle Mittelwerte. Allein das 1,6-Methano-[10]annulen mit fixierten π-Bindungen ist nicht im Einklang mit dem Habitus des NMR-Spektrums und scheidet aus der Diskussion aus. Die Gegenwart eines tautomeren Annulens ist dadurch zu widerlegen, daß das Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt zeigt (vermessen bis −140 °C). Gewichtige Argumente gegen die Struktur des «doppelten» Norcaradiens liefern endlich die Absorption der vinylischen Protonen bei sehr niedrigem Feld sowie die für die CH_2-Protonen ermittelte ^{13}C—H-Kopplungskonstante von 142 Hz. Cyclopropanmethylenprotonen ließen demgegenüber eine ^{13}C—H-Kopplung von etwa 160 Hz erwarten. Es verbleibt damit

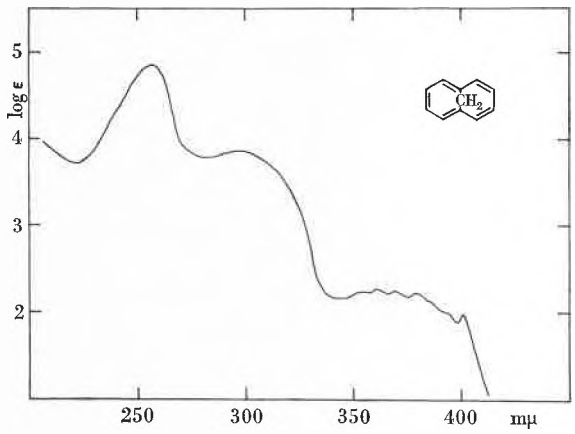


Abb. 3. UV-Spektrum von 1,6-Methano-[10]annulen (I) (in Cyclohexan)

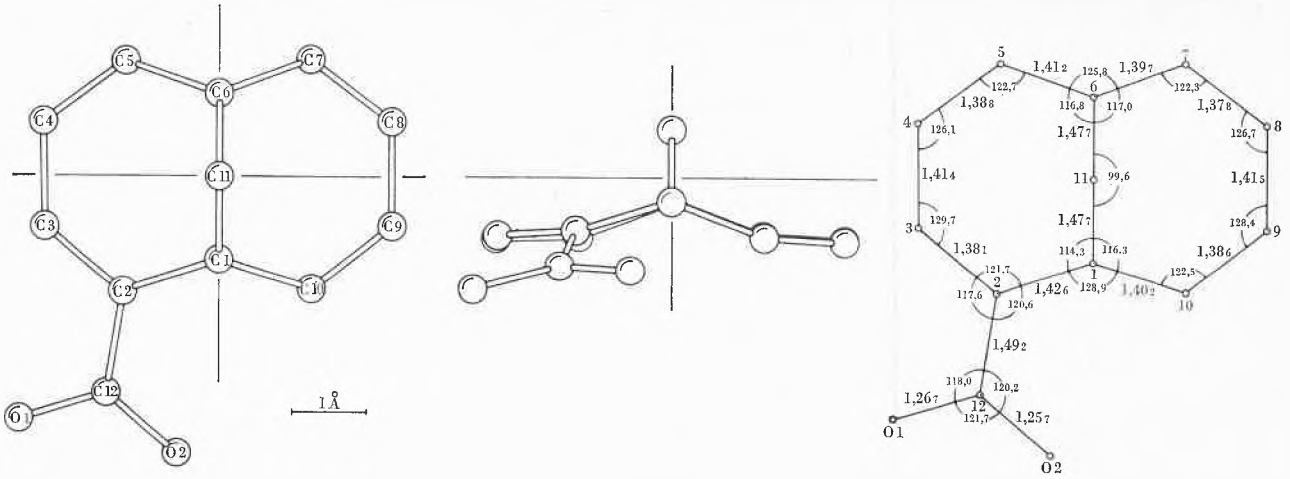


Abb. 4. Molekulare Geometrie der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX) (M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 48* [1965] 1429)

als einzige, mit allen NMR-Befunden – chemischen Verschiebungen und Kopplungsparametern[17] – verträgliche Struktur die des mesomeren 1,6-Methano-[10]annulens.

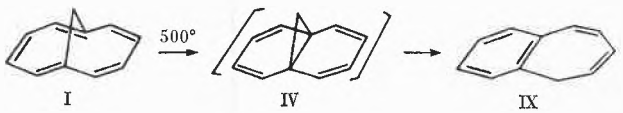
Nicht minder überzeugend als durch das NMR-Spektrum wird die Cyclopropanstruktur durch das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (Abb. 3) ausgeschlossen. Dieses besitzt drei ausgeprägte Banden, von denen die längstwellige Schwingungsfeinstruktur erkennen läßt. Das Gesamtbild entspricht weitgehend dem spektralen Habitus, wie er beim Benzol beobachtet wird, und deutet somit auf eine enge Verwandtschaft zwischen den Elektronenstrukturen der π-Systeme in den beiden Verbindungen hin[18].

Aus den angeführten NMR- und UV-spektroskopischen Befunden ist das Fazit zu ziehen, daß unserem Kohlenwasserstoff mit Sicherheit die Struktur des 1,6-Methano-[10]annulens zukommt. Auch über die Natur seines 10π-Elektronensystems dürfte kein Zweifel mehr bestehen. Die im NMR-Spektrum festgestellte Absorption der vinylischen Protonen bei sehr niedrigem Feld, verbunden mit der starken Abschirmung der über dem peripheren Zehnring befindlichen Methylenprotonen, kann als zuverlässiges Kriterium für das Vorhandensein eines Ringstroms im 1,6-Methano-[10]annulen gewertet werden. Im Sinne moderner Definition ist der Kohlenwasserstoff demnach als eine aromatische Verbindung anzusprechen.

Inzwischen liegt auch das Ergebnis einer von Dobler und Dunitz[19] durchgeführten Röntgenstrukturanalyse eines 1,6-Methano-[10]annulen-Derivats, der noch zu erörternden 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX), vor. Die Analyse bestätigt vollauf die getroffene Strukturzuordnung. Interessanterweise ist der Brückenbindungswinkel, der zu 99,6° gefunden wurde, beträchtlich größer und demzufolge der C_{10}-Perimeter stärker eingeebnet, als aus Molekülmodellen zu folgern war. Wie für eine aromatische Struktur zu fordern, zeigen die C–C-Bindungslängen des Zehnrings keine nennenswerte Alternierung; ihr Mittelwert von 1,40 Å entspricht dem Benzol-C–C-Abstand (Abb. 4).

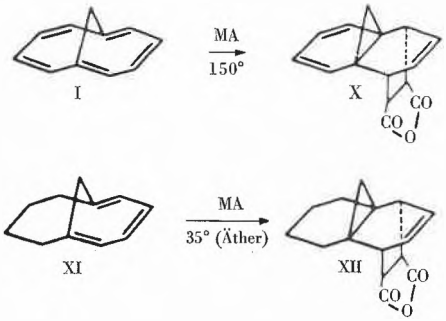
Es stellt sich nunmehr die brennende Frage, ob der durch das Kernresonanzspektrum und durch die Röntgenstrukturanalyse enthüllte aromatische Charakter des 1,6-Methano-[10]annulens im Grundzustand sich auch auf die chemische Reaktivität des Moleküls erstreckt. Die nachstehend aufgeführten Reaktionen mögen illustrieren, daß 1,6-Methano-[10]annulen bezüglich seiner Chemie tatsächlich als Aromat bezeichnet werden kann[20].

Wie steht es zunächst mit der Stabilität des 1,6-Methano-[10]annulens? Obwohl das Molekül formal fünf konjugierte Doppelbindungen besitzt und überdies erheblich gespannt sein dürfte, zeigt es keine Neigung zur Polymerisation und ist unempfindlich gegenüber Sauerstoff. Der Kohlenwasserstoff überdauert in evakuierten Ampullen längeres Erhitzen auf 150–200°, erfährt jedoch bei einer bei 500° durchgeführten Pyrolyse (kurze Kontaktzeit) vollständige Isomerisierung unter Bildung von Benzocycloheptatrien-(1,3,5) (IX)[13]. Diese Umlagerung entspricht der unlängst von Berson[21] aufgedeckten Skelettumlagerung der Tropilidene und ist wie dort am besten durch die Annahme einer Norcaradien-Zwischenstufe (IV) zu erklären.



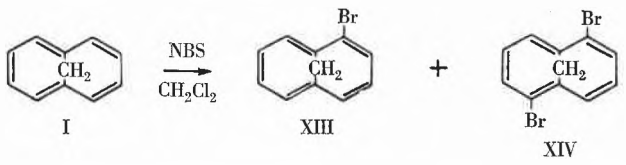
[17] H. Günther, *Z. Naturforsch. 20b* (1965) 948.
[18] H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2017.
[19] M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1429.
[20] E. Vogel und W. A. Böll, *Angew. Chem. 76* (1964) 784.
[21] J. A. Berson und M. R. Willcott III, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 2494.

Sehr aufschlußreich ist auch das Verhalten des 1,6-Methano-[10]annulens gegenüber Maleinsäureanhydrid. In siedendem Benzol läßt sich selbst nach mehrstündigem Erhitzen keine Umsetzung feststellen. Bei 150° tritt indessen langsame Reaktion ein, die zu einem vom «doppelten» Norcaradien abgeleiteten Addukt (X) führt. Im Gegensatz zum 1,6-Methano-[10]annulen nimmt dessen Tetrahydroderivat XI bereits in siedendem Äther Maleinsäureanhydrid auf, wobei das zu X analoge Addukt XII entsteht[22]. Der Reaktivitätsunterschied der beiden Kohlenwasserstoffe I und XI bei der Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid weist augenscheinlich auf eine beträchtliche π-Elektronenwechselwirkung im [10]-Annulen I hin.



Das aromatenartige chemische Verhalten des 1,6-Methano-[10]annulens äußert sich am auffälligsten in der Bildung von Substitutionsprodukten bei der Einwirkung elektrophiler Agenzien[20].

Im Hinblick auf das beim [18]Annulen beobachtete Auftreten eines Brom-Addukts schien der Verlauf der Reaktion mit Brom oder Bromierungsagenzien von besonderem Interesse. Der Kohlenwasserstoff liefert sowohl mit elementarem Brom in Methylenchlorid bei 0° als auch mit N-Bromsuccinimid in siedendem Methylenchlorid ein flüssiges Monobrom-Substitutionsprodukt, das 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII), in hoher Ausbeute. Gelangt ein Überschuß von N-Bromsuccinimid zur Anwendung, so erhält man in der Hauptmenge das kristalline 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (XIV).



Der Beweis, daß diese Bromide Derivate des 1,6-Methano-[10]annulens darstellen, wird vor allem durch ihre NMR-Spektren erbracht (Abb. 5). In Analogie zum Kohlenwasserstoffspektrum erscheinen in den Spektren von Mono- und Dibromid die Resonanzen der vinylischen Protonen bei sehr niedrigem Feld, während die Methylenprotonensignale oberhalb $\tau = 10$ auftreten. Im Falle des Monobromids befinden sich die Brückenprotonen nicht mehr in gleicher Umgebung und geben daher zu einem AB-System Anlaß. Ob der Bromsubstituent die 2- oder die 3-Stellung einnimmt, läßt sich aus dem Spektrum allein nicht mit letzter Sicherheit entscheiden. Das Dibromid zeigt in seinem Spektrum wiederum ein scharfes Signal für die Methylenprotonen, woraus hervorgeht, daß die Bromsubstituenten symmetrisch zur Brücke angeordnet sind. Wie aus einer Analyse der Resonanzen der vinylischen Protonen (ABC-System) abgeleitet werden kann, sind die Bromatome 2,7-ständig. Diese Zuordnung fand eine nachträgliche Bestätigung durch eine Röntgenstrukturuntersuchung der Dibromverbindung[23]. Aus der Struktur des Dibromids folgt zwangsläufig, daß es sich beim Monobromid um 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII) handelt.

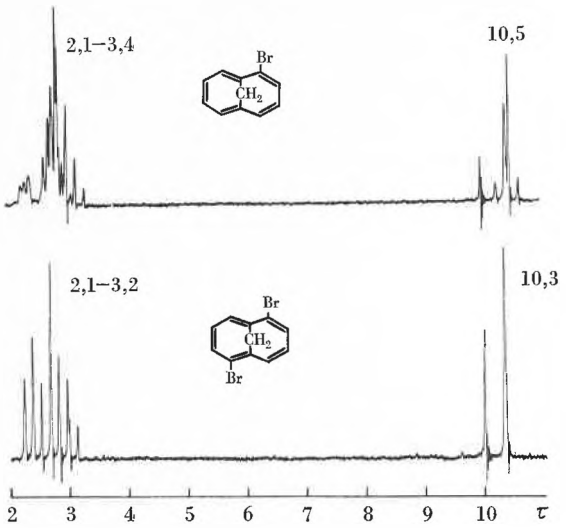


Abb. 5. NMR-Spektren von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII) und 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (XIV) (in CCl_4; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

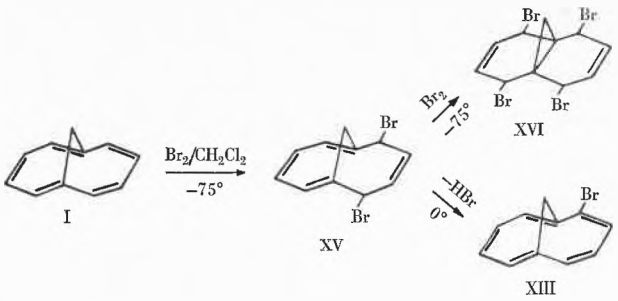
Wie hat man sich den Reaktionsablauf der Bromsubstitution beim 1,6-Methano-[10]annulen vorzustellen? Liegt eine wahre elektrophile Substitution vor, oder hat man es mit einem Additions-Eliminierungs-Prozeß zu tun? Einigen Einblick in den Mechanismus der Bromierung gewährt das Studium der Reaktion bei tiefer Temperatur[24].

Bei $-75°$ ist Substitution nicht mehr zu beobachten. Werden zwei Mol Brom eingesetzt, so läßt sich mit über 75prozentiger Ausbeute ein Tetrabrom-Addukt mit der Cyclopropanstruktur XVI gewinnen. Aus dem NMR-Spektrum des Addukts ist zu schließen, daß die Verbindung sterisch einheitlich ist und beide Brompaare im Sinne einer *cis*-1,4-Addition angelagert wurden. Sehr

[22] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).

[23] J. D. Dunitz, private Mitteilung.

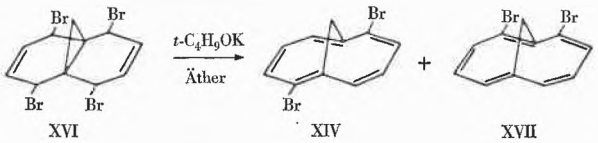
[24] E. Vogel, W. A. Böll und M. Biskup, *Tetrahedron Letters 1966*, 1569.



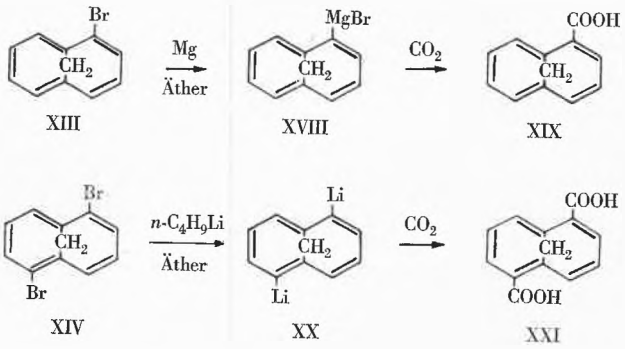
wahrscheinlich ist in bezug auf den Cyclopropanring das eine Brompaar *syn*- und das andere *anti*-ständig. Bei Verwendung von nur einem Mol Brom bei −75° kann NMR-spektroskopisch die Bildung eines labilen Dibrom-Addukts nachgewiesen werden. Für dieses Addukt kommen die Cycloheptatrien-Struktur XV sowie die XV entsprechende Norcaradien-Struktur in Betracht. Eine Entscheidung zugunsten der Struktur mit unverändertem Kohlenstoffgerüst (XV) ermöglichte der Vergleich des NMR-Spektrums des Dibrom-Addukts mit dem des Kohlenwasserstoffs 2,5-Dihydro-1,6-methano-[10]annulen. Versuche, das Dibromid zu isolieren, führten nicht zum Ziel, da es schon unterhalb 0° unter Bildung des 2-Brom-Substitutionsprodukts (XIII) Bromwasserstoff abspaltet. Der Reaktionsweg vom Dibrom- zum Tetrabrom-Addukt ist vorläufig noch undurchsichtig. Die Bildung des Cyclopropanrings könnte sowohl mit dem Bromangriff gekoppelt als auch durch ein der Addition vorgelagertes Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht verursacht sein.

Diese Experimente deuten darauf hin, daß 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen bei tiefer Temperatur durch einen Additions-Eliminierungs-Prozeß entsteht. Möglicherweise wird dieser Mechanismus mit steigender Temperatur durch eine elektrophile Substitution abgelöst.

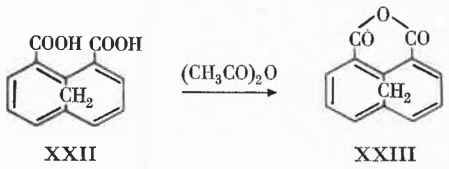
Das Tetrabrom-Addukt erwies sich als ein nützliches Zwischenprodukt bei der Präparierung von Dibrom-Derivaten des Kohlenwasserstoffs. Beim Behandeln mit Basen, vorzugsweise Kalium-tert.-butylat, unterliegt es rascher Dehydrobromierung, wobei ein leicht trennbares Gemisch von 2,7- und 2,10-Dibrom-1,6-methano-[10]-annulen erhalten wird (XIV bzw. XVII).



Die Mono- und Dibrom-Substitutionsprodukte XIII bzw. XIV und XVII nehmen in der Chemie des 1,6-Methano-[10]annulens eine Schlüsselstellung ein, denn sie lassen sich in zahlreiche weitere Derivate des Kohlenwasserstoffs umwandeln. So bildet das Monobromid mit Magnesium ebenso leicht wie Brombenzol die Grignard-Verbindung (XVIII), und deren Carboxylierung liefert mit über 80prozentiger Ausbeute die schon erwähnte 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX). Die Überführung der 2,7- und 2,10-Dibromide in die entsprechenden Dicarbonsäuren (XXI und XXII) konnte ebenfalls realisiert werden; in diesem Falle erzielte man die besten Ausbeuten, wenn mit den lithiumorganischen Verbindungen gearbeitet wurde.

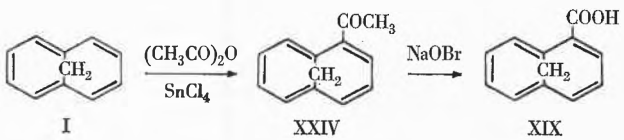


Die vom 2,10-Dibromid (XVII) abgeleitete Dicarbonsäure (XXII) kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in das Anhydrid XXIII übergeführt werden. Dieser Befund ist insofern überraschend, als die Anhydridbildung dem 1,6-Methano-[10]annulen-System eine zusätzliche Spannung auferlegt, aufgrund der man seinen Kollaps zum entsprechenden «doppelten» Norcaradien hätte erwarten können. Die Spektren des Anhydrids beweisen jedoch eindeutig seine 1,6-Methano-[10]annulen-Struktur.



Außer der Reaktion mit Brom wurde 1,6-Methano-[10]annulen der Einwirkung zahlreicher anderer elektrophiler Agenzien unterworfen; auch hierbei erhielt man meistens Substitutionsprodukte.

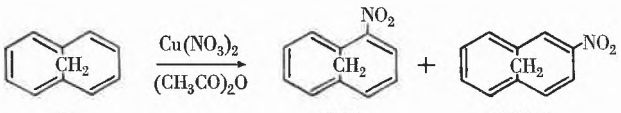
Mit Essigsäureanhydrid und Zinntetrachlorid, einem beim Azulen bewährten Acetylierungsmittel, entstand ein einheitliches Monoacetyl-Derivat (XXIV) in über 80prozentiger Ausbeute. Bei dieser Reaktion mußte der Substituent ebenfalls in die 2-Stellung getreten sein, denn die Acetylverbindung ergab bei der Oxydation mit Natriumhypobromit eine Carbonsäure, die sich mit der aus 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen gewonnenen Säure XIX als identisch erwies.



1,6-Methano-[10]annulen läßt sich unter nur geringfügiger Polymerisation deuterieren, wenn der Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von Deuterotrifluoressigsäure in Äther und einer katalytischen Menge Deuteroschwefelsäure behandelt wird. Der Wasserstoff-Deuterium-Austausch, der sich NMR-spektroskopisch bequem verfolgen läßt, kommt nahezu zum Stillstand, nachdem vier Deuteriumatome in das Molekül eingetreten sind. Die Feststellung, daß das im NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung vorhandene AA'BB'-System der vinylischen Protonen im Zuge des Austauschprozesses in ein Singulett übergeht, erlaubt den Schluß, daß die Deuterierung entweder an allen α- oder an allen β-Positionen stattgefunden hat. Eine Analyse des Spektrums weist auf die α-Position als den Ort der Substitution (XXV) hin.

I XXV

Als letztes Beispiel einer Substitution sei die Nitrierung angeführt. Da 1,6-Methano-[10]annulen empfindlich gegenüber starken Säuren ist, verwendete man als Nitrierungsagens Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid. Unter diesen Bedingungen bildeten sich sowohl Mono- als auch Dinitro-Substitutionsprodukte. Das Mononitro-Produkt ist nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch der 2- und 3-Nitroverbindungen XXVI und XXVII. Eine Auftrennung gelang bisher nicht, doch konnte einheitliches 2-Nitro-Isomeres kürzlich durch Reaktion von 2-Lithium-1,6-methano-[10]annulen mit Stickstofftetroxid gewonnen werden[25]. Die Fraktion der Dinitroverbindungen bestand in der Hauptmenge aus 2,7- und 2,10-Dinitro-1,6-methano-[10]annulen. Die Substitutionspositionen ergaben sich durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen der strukturell gesicherten Dibrom-1,6-methano-[10]annulene.

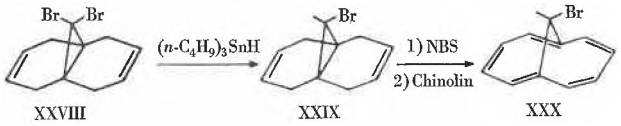


I XXVI XXVII

Das Ergebnis der Umsetzung von 1,6-Methano-[10]-annulen mit einer Reihe repräsentativer Elektrophile kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß diese Agenzien bevorzugt an der 2- bzw. α-Stellung angreifen und – wie für aromatische Verbindungen typisch – zur Bildung von stabilen Substitutionsprodukten führen.

Die relative Leichtigkeit, mit der das 10 π-Elektronensystem des 1,6-Methano-[10]annulens dem Angriff elektrophiler und auch radikalischer Agenzien unterliegt, läßt Substitutionen an der Methylenbrücke offensichtlich nicht zum Zuge kommen. Wie aus dem perspektivischen Formelbild von I hervorgeht, sollte ein Brükkenradikal oder Brückencarboniumion aus geometrischen Gründen – Orthogonalität der $2p_z$-Orbitale am Brücken-Kohlenstoffatom und den benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen – keine Resonanzstabilisierung durch das 10π-Elektronensystem erfahren. Das Ausbleiben von Substitutionen an der CH_2-Gruppe erscheint somit um so mehr plausibel.

Brückensubstituierte 1,6-Methano-[10]annulene sind indessen ohne Schwierigkeiten erhältlich, wenn der Substituent bereits in einem früheren Stadium der Synthese eingebaut wird[26]. So gelangt man verhältnismäßig leicht zum 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XXX), indem das Dibromcarben-Addukt XXVIII des 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalins durch reduktive Eliminierung eines Bromatoms mit Tri-*n*-butyl-zinnhydrid in das Monobromid XXIX und letzteres danach durch Allylbromierung-Dehydrobromierung in XXX umgewandelt wird. 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen zeichnet sich durch bemerkenswerte Trägheit bei Reaktionen vom S_N1- und S_N2-Typ aus, eine Bestätigung für die Annahme, daß das Brückencarboniumion nicht durch Allylresonanz profitiert.



XXVIII XXIX XXX

Es besteht schließlich die interessante Möglichkeit, die gesamte CH_2-Brücke des 1,6-Methano-[10]annulens auszutauschen, und zwar durch eine O- bzw. durch eine NH-Brücke.

Tatsächlich ist das 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII), dessen Synthese gleichzeitig im SONDHEIMERschen[27] und im eigenen Arbeitskreis[28] realisiert werden konnte, bequemer zugänglich als der Kohlenwasserstoff (I). Als Ausgangsmaterial diente wie bei der Darstellung von I das 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin. Das Trien wurde nach W. HÜCKEL[16] mit Perbenzoesäure – ähnlich dem Dichlorcarben ein elektrophiles Agens – umgesetzt, wobei unter selektiver Epoxidation der zentralen Doppelbindung das 9,10-Epoxid XXXI entstand. Die Bromierung des Epoxids lieferte das Tetrabromid XXXII, aus dem sich durch nachfolgende Behandlung mit Natriummethylat oder anderen starken Basen vier Mol Bromwasserstoff eliminieren ließen. Das hierbei gebil-

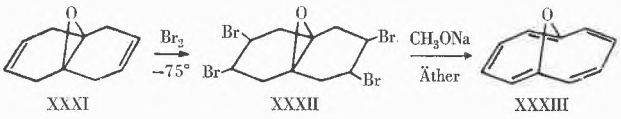
[25] E. VOGEL, H.-J. RIEBEL und W. A. BÖLL, unveröffentlichte Versuche.

[26] E. VOGEL, W. GRIMME und S. KORTE, *Tetrahedron Letters 1965*, 3625.

[27] F. SONDHEIMER und A. SHANI, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 3168.

[28] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER und W. A. BÖLL, *Angew. Chem. 76* (1964) 785.

dete gelbe Produkt, das in bis zu 90prozentiger Ausbeute anfiel, erwies sich als 1,6-Oxido-[10]annulen.



XXXI XXXII XXXIII

Die Struktur der Verbindung folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum: In Analogie zur Absorption der vinylischen Protonen des Kohlenwasserstoffs (I) beobachtet man lediglich ein bei tiefem Feld gelegenes AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 2{,}65$ (Abb. 6).

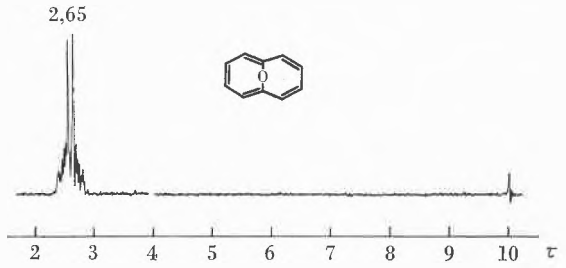


Abb. 6. NMR-Spektrum von 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII) (in CCl_4; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Daß im 1,6-Oxido- und 1,6-Methano-[10]annulen gleichartige 10π-Elektronensysteme vorliegen, manifestiert sich weiterhin in der Ähnlichkeit der UV-Spektren der beiden Verbindungen (Abb. 7). Beim 1,6-Oxido-[10]annulen kann somit keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und dem 10π-Elektronensystem bestehen, wie dies aufgrund der Molekülgeometrie verständlich ist.

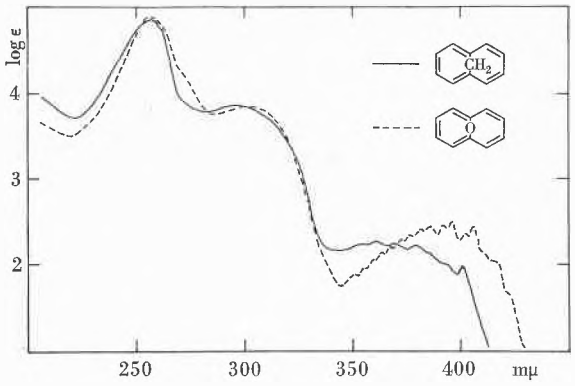
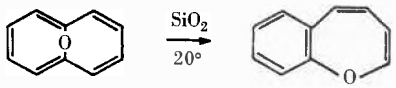


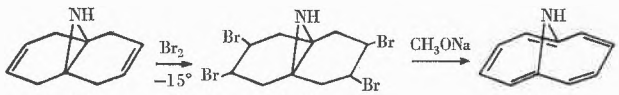
Abb. 7. UV-Spektren von 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII) und 1,6-Methano-[10]annulen (I) (in Cyclohexan)

1,6-Oxido-[10]annulen ist ähnlich dem 1,6-Methano-[10]annulen bemerkenswert polymerisationsbeständig; selbst nach längerem Aufbewahren an der Luft bleibt es praktisch unverändert. Es vermag ebenfalls Substitutionsreaktionen einzugehen, wenn auch nicht in der beim Kohlenwasserstoff festgestellten Vielfalt. Die Ursache für diese Einschränkung ist darin zu suchen, daß 1,6-Oxido-[10]annulen sehr empfindlich ist gegenüber Protonen- und Lewis-Säuren, unter deren Einwirkung es tiefgreifende Umlagerungen erleidet. Bereits unter den relativ milden Bedingungen der Chromatographie an Silicagel wandelt sich die 1,6-Oxido-Verbindung nahezu vollständig in ein intensiv gelbes Isomeres um, das als der neuartige Heterozyklus 1-Benzoxepin (XXXIV) erkannt wurde. Bei der Behandlung mit Protonensäuren tritt dagegen Isomerisierung zu α-Naphthol ein. Bei dieser Umlagerung kann 1-Benzoxepin nicht Zwischenstufe sein, denn das Oxepin-Derivat liefert mit Säuren andersartige, bisher nicht näher identifizierte Produkte.



XXXIII XXXIV

Nach dem gleichen Schema, das der Synthese des 1,6-Methano- und 1,6-Oxido-[10]annulens zugrunde liegt, gelang auch die Präparierung des 1,6-Imino-[10]-annulens (XXXVII)[29]. Um zur 1,6-Iminoverbindung zu gelangen, mußte das Ausgangsmaterial 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (V) in das dem Epoxid XXXI (bzw. dem Cyclopropankohlenwasserstoff VII) entsprechende Aziridin XXXV übergeführt werden. Da das Trien V mit Nitrosylchlorid bevorzugt das monomere 9,10-Nitrosochlorid liefert, konnte die elegante Aziridinsynthese von CLOSS[30] Anwendung finden. Das auf diesem Wege gewonnene Aziridin XXXV wurde in der Kälte mit zwei Mol Brom umgesetzt und das hierbei gebildete Tetrabrom-Addukt XXXVI schließlich der Dehydrobromierung mit Natriummethylat unterworfen. Man gewann in hoher Ausbeute ein bromfreies gelbes Produkt, bei dem es sich um das gewünschte 1,6-Imino-[10]-annulen handelte.



XXXV XXXVI XXXVII

Das NMR-Spektrum der Verbindung entspricht ganz der Erwartung (Abb. 8). Bei tiefem Feld beobachtet man das von den anderen 1,6-überbrückten [10]Annulenen her geläufige AA'BB'-System der vinylischen Protonen, im vorliegenden Falle bei $\tau = 2{,}8$ zentriert. Komplementär hierzu sollte die Absorption des dem Abschirmeffekt des Ringstroms im 10π-Elektronensystem ausgesetzten

[29] E. VOGEL, W. PRETZER und W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters 1965*, 3613.
[30] G. L. CLOSS und S. J. BROIS, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 6068.

Iminoprotons bei sehr hohem Feld erscheinen. In der Tat findet sich das charakteristisch breite Imino-Protonensignal oberhalb des TMS-Standards bei $\tau = 11{,}1$, in offensichtlicher Analogie zur Absorption der Methylenprotonen beim 1,6-Methano-[10]annulen.

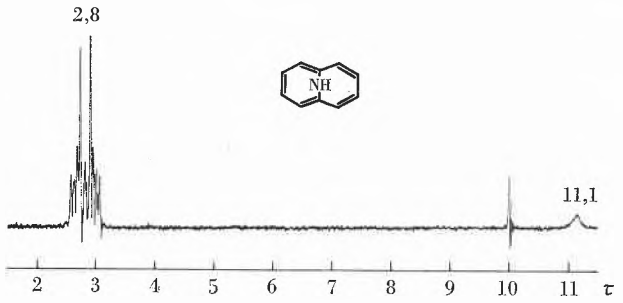


Abb. 8. NMR-Spektrum von 1,6-Imino-[10]annulen (XXXVII) (in CCl_4; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

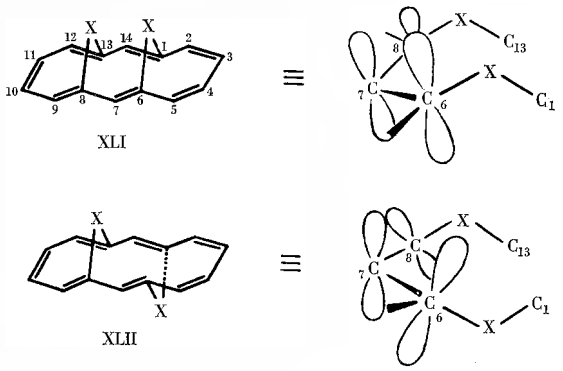
Die Existenzfähigkeit und Aromatizität von 1,6-Methano-, 1,6-Oxido- und 1,6-Imino-[10]annulen führte zwangsläufig zur Konzeption der nebenstehenden homologen Reihe überbrückter Annulene XXXVIII, XXXIX, XL usf., die wie die ihnen entsprechenden linear anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Acene, $(4n + 2)\,\pi$-Elektronen enthalten.

X=CH_2, O, NH

XXXVIII XXXIX XL

Da die Hückel-Regel nach den Berechnungen von DEWAR und GLEICHER[31] bis zum 22 π-Elektronensystem als gültig erachtet werden kann, sollte es hauptsächlich eine Frage der Geometrie des Perimeters sein, ob die beim Prototyp XXXVIII festgestellte Aromatizität sich auch auf dessen nächste Homologe XXXIX und XL erstreckt. Sobald mehr als eine Brücke vorhanden ist, tritt geometrische Isomerie auf, die beim [14]Annulen-System die Existenz einer *syn*- und *anti*-Form (XLI und XLII) und beim [18]Annulen-System bereits die von drei Formen *(syn-syn, syn-anti* und *anti-anti)* ermöglicht. Aus Dreiding-Modellen und Stuart-Kalotten der Homologen von XXXVIII geht hervor, daß diese Moleküle im Gegensatz zu den flexiblen nichtüberbrückten Annulenen relativ starre Ringgerüste besitzen und daß eine weitgehende Einebnung des Perimeters am ehesten bei den *syn*- bzw. all-*syn*-Formen erreichbar ist. Wie sich den Modellen weiterhin entnehmen läßt, hat die Vergrößerung des Kohlenstoffperimeters von 10 auf 14 bzw. 18 C-Atome eine fühlbare Entspannung des Brückenbindungs-

[31] M. J. S. DEWAR und G. J. GLEICHER, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 685.

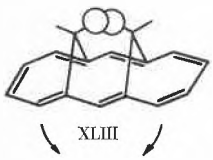


XLI

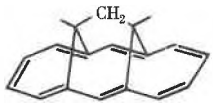
XLII

winkels zur Folge, so daß bei den *syn*-Konfigurationen des [14]- und [18]Annulen-Systems eine stärkere Abflachung des Perimeters möglich ist als beim Stammsystem XXXVIII selbst. Mit einer merklichen Beeinflussung der Perimetergeometrie durch die Natur der Brücken ist nur bei den *syn*-Formen zu rechnen. Eine gegenseitige sterische Behinderung der Brücken würde zu einer mehr oder weniger starken Abbeugung des Annulen-Gerüsts führen und dadurch die Delokalisierung im π-Elektronensystem beeinträchtigen.

Was die hier näher interessierenden 1,6;8,13-überbrückten [14]Annulene betrifft, so können bei der *syn*-Form (XLI) – günstige sterische Verhältnisse bei den Brücken vorausgesetzt – die $2\,p_z$-Orbitale an C^6, C^7 und C^8 (desgleichen die an C^1, C^{14} und C^{13}) eine annähernd parallele Lage einnehmen, während bei der *anti*-Form (XLII) sowohl die $2\,p_z$-Orbitale an C^6 und C^7 als auch die an C^7 und C^8 eine erhebliche Verdrehung gegeneinander aufweisen. Die *syn*-Form läßt somit ohne Zweifel die höhere Resonanzstabilisierung voraussehen.

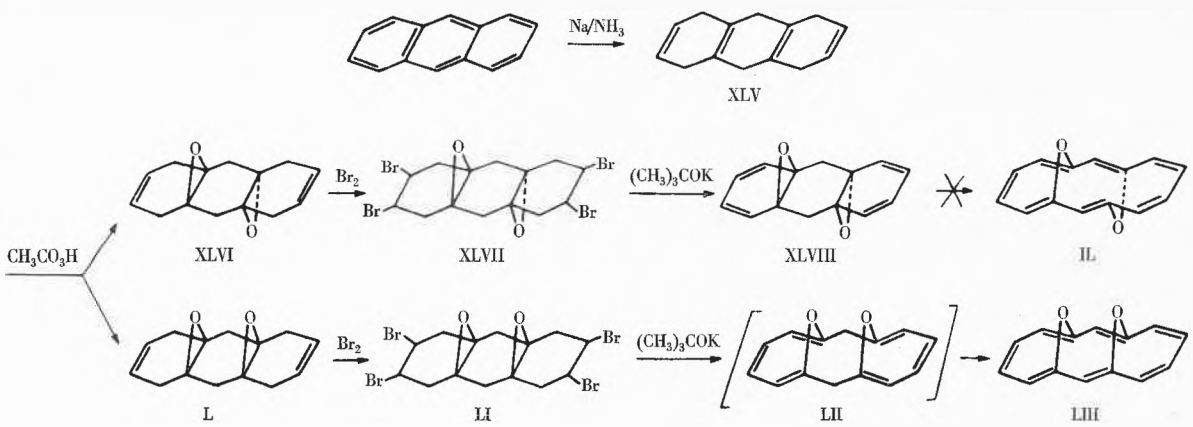


XLIII



XLIV

Bei der Wahl der Brücken wird man zunächst an CH_2-Gruppen denken, zumal die NMR-Absorption derartiger Brücken-CH_2-Protonen einen vortrefflichen Indikator für das Ausmaß der π-Elektronen-Delokalisierung im Perimeter darstellt. Beim *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]-annulen (XLIII) besteht jedoch nach Aussagen von Kalottenmodellen eine beträchtliche Überlappung der beiden inneren Brückenwasserstoffatome, so daß eine Abbeugung des C_{14}-Perimeters und eine damit einhergehende Konjugationsbehinderung zu befürchten ist. Eine Beseitigung dieser H—H-Wechselwirkung wäre dadurch zu erreichen, daß die beiden inneren Wasserstoffatome durch eine CH_2-Gruppe ersetzt werden. Versuche, das hieraus hervorgehende völlig starre [14]Annulen XLIV zu synthetisieren, sind zur Zeit im Gang. Die sterische Brückenwechselwirkung ist dagegen vernachlässig-



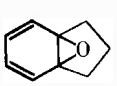
bar gering, wenn anstelle der CH_2-Gruppen die weniger voluminösen Sauerstoffatome Verwendung finden.

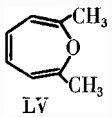
Im Falle der überbrückten [14] Annulene XXXIX ist demnach die Chance, ein aromatisches System anzutreffen, beim *syn*-konfigurierten 1,6;8,13-Bisoxido-[14]-annulen (LIII) besonders günstig.

Die an die Modellbetrachtung geknüpften Erwartungen fanden durch die Synthese und die Eigenschaften des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens eine glänzende Bestätigung[32].

Im Hinblick auf die Darstellung von 1,6-Oxido-[10] annulen aus 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin empfahl sich als Ausgangsverbindung für die Gewinnung von *syn*- und *anti*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen das durch Birch-Reduktion von Anthracen bequem erhältliche 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (XLV)[33]. Setzte man das Tetraen XLV mit Peressigsäure um, so trat selektive Epoxidation an den beiden zentralen Doppelbindungen ein, und es entstand ein leicht auftrennbares Gemisch von annähernd gleichen Teilen *syn*- und *anti*-1, 4, 5, 8, 9, 10 - Hexahydro - 4a, 9a; 8a, 10a-bisoxidoanthracen (L bzw. XLVI). NMR-Spektroskopie und Dipolmomentmessungen gestatteten es, *syn*- und *anti*-Konfiguration eindeutig zuzuordnen. Die *syn*- und *anti*-Diepoxide L und XLVI wurden nunmehr in der Kälte bromiert und die hierbei gebildeten Tetrabrom-Addukte LI bzw. XLVII mittels Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran dehydrohalogeniert.

Die Dehydrobromierung des *anti*-konfigurierten Diepoxytetrabromids XLVII, die als erste behandelt sei, lieferte in ausgezeichneter Ausbeute das farblose Bisarenoxid XLVIII, das wahrscheinlich mit einer geringen Menge seines Bisoxepin-Valenztautomeren im Gleichgewicht vorliegt. Daß dem Dehydrohalogenierungsprodukt die Bisarenoxid-Struktur zukommt, folgt aus spektroskopischen Vergleichen mit dem ebenfalls farblosen 8,9-Indanoxid (LIV)[34], einem durch die als Klammer wirkende Trimethylenbrücke fixierten Arenoxid. Versuche, das Bisarenoxid mit Palladium-Kohle zum *anti*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen (IL) zu dehydrieren, hatten bisher keinen Erfolg.


LIV


LV

Ein sehr überraschendes Ergebnis lieferte die Dehydrobromierung des *syn*-Diepoxytetrabromids LI. Anstelle des erwarteten *syn*-Bisarenoxids bzw. *syn*-Bisoxepins (LII) erhielt man eine um zwei Wasserstoffatome ärmere karminrote Verbindung, die sich bereits als das gesuchte *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen (LIII) erwies[35]. Offensichtlich war auf die Dehydrohalogenierung eine durch Luftsauerstoff bewirkte Dehydrierung gefolgt. Tatsächlich unterblieb der Wasserstoffentzug, wenn die Dehydrohalogenierung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Es gelang hierbei, eine blaßgelbe Dihydrovorstufe des *syn*-Bisoxido-[14] annulens zu fassen. Bei dieser Verbindung handelte es sich interessanterweise nicht um das dem *anti*-Bisarenoxid XLVIII entsprechende *syn*-Bisarenoxid, sondern um das *syn*-Bisoxepin LII. Die Strukturzuordnung basiert wie beim *anti*-Bisarenoxid auf spektralen Vergleichen; im vorliegenden Falle entsprechen die Spektren denen des gelb-orange gefärbten 2,7-Dimethyloxepins (LV)[34]. In dem Befund, daß in der *anti*-Reihe die Bisarenoxid-, in der *syn*-Reihe dagegen die Bisoxepin-Form das jeweilige Valenztautomerie-Gleichgewicht beherrscht, reflektieren sich subtile, aus den Molekülmodellen nicht herauslesbare unterschiedliche Energie- und Entropiedifferenzen zwischen Bisarenoxid- und Bisoxepin-Valenztautomeren in den beiden Reihen. Erstaunlicherweise ist das *syn*-7,14-Dihydro-1,6;8,13-bisoxido-[14] annulen (LII) völlig be-

[32] E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem. 78* (1966) 755.

[33] J. RUNGE, *Z. Chem. 2* (1962) 374. A. J. BIRCH, P. FITTON, D. C. C. SMITH, D. E. STEERE und A. R. STELFOX, *J. Chem. Soc.* (London) *1963*, 2209.

[34] E. VOGEL, W. A. BÖLL und H. GÜNTHER, *Tetrahedron Letters 1965*, 609.

[35] E. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem. 79* (1967) 429.

ständig gegenüber Luftsauerstoff. Die Dehydrierung dürfte demzufolge durch Luftoxydation eines aus der Dihydroverbindung im basischen Medium gebildeten Carbanions hervorgerufen werden. Diese Oxydation erinnert an bislang nicht geklärte Dehydrierungen bei nichtüberbrückten Annulenen[7]. Außer durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat konnte die Dihydroverbindung durch Chinone, vor allem durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon in *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen umgewandelt werden.

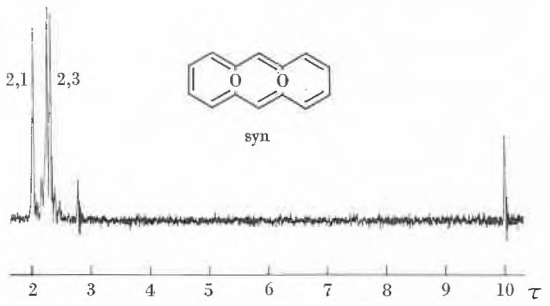


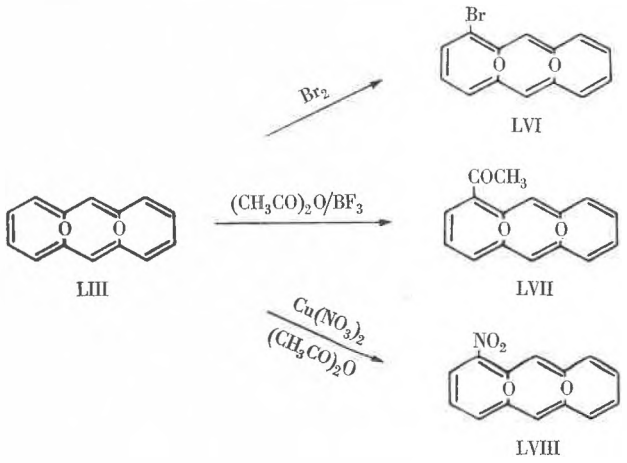
Abb. 9. NMR-Spektrum von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen (LIII) (in $CDCl_3$; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Für ein aromatisches *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen wäre ein NMR-Spektrum zu erwarten, das hinsichtlich der Absorption der Protonen H^2—H^5 und H^9—H^{12} dem des 1,6-Oxido-[10] annulens analog ist; diese Protonen sollten demnach zu einem AA'BB'-System bei tiefem Feld Anlaß geben. Im Spektrum des [14] Annulens müßte außerdem ein den beiden mittleren Protonen zukommendes Singulett, ebenfalls bei tiefem Feld, erscheinen. Wie aus Abb. 9 zu ersehen, besitzt die rote Verbindung das vorausgesagte Spektrum. Man findet ein bei $\tau = 2{,}3$ zentriertes AA'BB'-System und ein diesem gegenüber nach tieferem Feld abgesetztes Singulett bei $\tau = 2{,}1$. Die Analogie im Spektrentyp von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen und 1,6-Oxido-[10] annulen erstreckt sich weiterhin auf die Kopplungskonstanten der den jeweiligen AA'BB'-Systemen zugehörigen Protonen; diese Kopplungen sind für beide Verbindungen nahezu identisch.

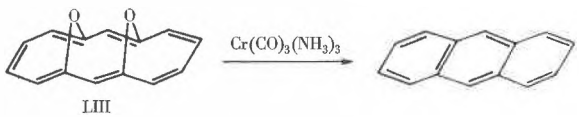
Die *syn*-Konfiguration des 1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens, die aus dem NMR-Spektrum nicht zu entnehmen ist, ergibt sich einerseits aus dem Syntheseweg und andererseits aus dem 3,2 D betragenden Dipolmoment der Verbindung. Bei der zentrosymmetrischen *anti*-Konfiguration (IL) würde das Dipolmoment von Null nicht wesentlich verschieden sein.

Das Elektronenspektrum des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens weist ein Vierbandensystem auf, wie es von dem einen planaren C_{14}-Perimeter enthaltenden aromatischen *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren[36] berichtet wird. Obwohl das C_{14}-Gerüst des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens nicht ganz eingeebnet sein kann und zwischen dem 14π-Elektronensystem und den Sauerstoffatomen vermutlich induktive Wechselwirkungen bestehen, findet man die nach dem Pariser-Parr-Verfahren für ein ungestörtes 14π-Elektronensystem berechneten Energieübergänge bemerkenswert gut realisiert[37].

Der aus den Spektren abgeleitete aromatische Charakter des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens spiegelt sich chemisch in der beachtlichen thermischen Stabilität der Verbindung und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff wider. Nach jüngsten Versuchen liefert *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen bei der Einwirkung elektrophiler Agenzien überdies Substitutionsprodukte.



Reaktionen, bei denen substituierte *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulene in guten Ausbeuten erhalten wurden, sind die folgenden: die Bromierung mit elementarem Brom in Methylenchlorid, Friedel-Crafts-Reaktionen mit Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid bzw. Zinntetrachlorid und die Nitrierung mit Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid. In jedem Falle bildete sich von den drei möglichen Substitutionsprodukten jeweils eines in überwiegender Menge[38].



Eine ideale chemische Methode, den Substitutionsort zu ermitteln, würde darin bestehen, die substituierten *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulene durch Desoxygenierung in die entsprechenden – bekannten bzw. leicht identifizierbaren – Anthracenkörper überzuführen. Wie in ganz anderem Zusammenhang festgestellt wurde,

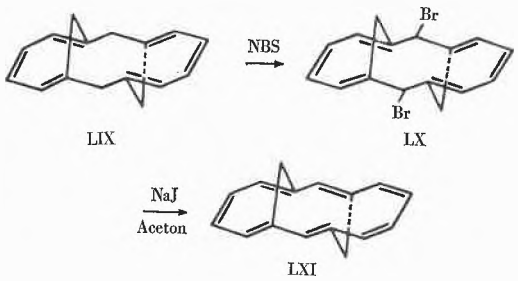
[36] H.-R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner und J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 68.

[37] E. Heilbronner, private Mitteilung.

[38] E. Vogel und M. Biskup, unveröffentlichte Versuche.

läßt sich dem *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen durch Chromcarbonyle wie $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ der Sauerstoff unter sehr milden Bedingungen (in siedendem Hexan) entziehen, wobei fast quantitativ Anthracen entsteht[39]. Die Übertragung dieser Methode auf die substituierten *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen-Derivate zeigte, daß die Substituenten nicht etwa analog den Verhältnissen beim Anthracen in die 7-Stellung, sondern jeweils in die 2-Stellung getreten sind (LVI, LVII und LVIII).

Während bei den 1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulenen vorerst nur die aromatische *syn*-, nicht aber die vermutlich olefinische *anti*-Verbindung präpariert werden konnte, verhält es sich bei den 1,6;8,13-Bismethano-[14]-annulenen gerade umgekehrt. Methodische Schwierigkeiten versperren hier noch den Weg zur *syn*-Verbindung, doch ließ sich jüngst die Darstellung des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens (LXI) realisieren[40]. Ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen gelangt man nach dem beim 1,6-Methano-[10] annulen bewährten Syntheseschema leicht zu dem Dihydroderivat LIX[41] des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens. Trotz intensiver Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, LIX mit Dehydrierungsagenzien in *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen umzuwandeln, ein qualitatives Indiz dafür, daß das Annulen durch keine nennenswerte Resonanzstabilisierung ausgezeichnet ist. Das *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen wurde schließlich erhalten, indem man die Dihydroverbindung mit N-Bromsuccinimid durch zweifache Allylsubstitution in das Dibromid LX überführte und letzteres mittels Natriumjodid in Aceton enthalogenierte.



Die spektralen und chemischen Eigenschaften des in gelben Kristallen gewonnenen *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens stehen in geradezu frappierendem Gegensatz zu denen des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens. Das NMR-Spektrum des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens (Abb. 10) spricht überzeugend für das Vorliegen einer olefinischen Verbindung. Die Resonanzen der vinylischen Protonen finden sich bei relativ hohem Feld, bei $\tau = 3{,}6$ bis 3,8, während umgekehrt die Absorption der Brückenprotonen, das AB-System bei $\tau = 7{,}4$ und

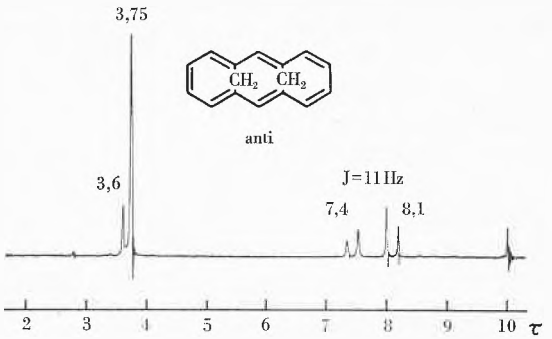


Abb. 10. NMR-Spektrum von *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen (LXI) (in $CDCl_3$; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

8,1, bei verhältnismäßig tiefem Feld erscheint. Offenbar unterliegen die Brückenprotonen keiner besonderen Abschirmung, denn das AB-System entspricht in seiner Lage demjenigen der Brückenprotonen in der Dihydrovorstufe LIX. Aus der Lage der Resonanzen von vinylischen und aliphatischen Protonen folgt somit übereinstimmend, daß das 14π-Elektronensystem des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens keinen Ringstrom zu unterhalten vermag[42].

Die Aussagen des NMR-Spektrums werden unterstrichen durch das chemische Verhalten der Verbindung. *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen ist ähnlich Polyenen wie Vitamin A äußerst luftempfindlich und kann daher nur unter strengem Sauerstoffausschluß aufbewahrt werden. Schließlich liefert der Kohlenwasserstoff mit Brom ein stabiles Dibrom-Addukt, das keine Neigung zeigt, unter Bromwasserstoffeliminierung in ein Substitutionsprodukt überzugehen.

In dem völlig unterschiedlichen spektralen und chemischen Verhalten von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen einerseits und *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen andererseits manifestiert sich mit besonderer Eindringlichkeit, welches Gewicht der Planarität des Ringgerüsts als geometrischer Voraussetzung für das Auftreten von Aromatizität beizumessen ist.

Mit der Synthese stabiler [10]- und [14] Annulene hat die Hückel-Theorie, der man bereits die Entdeckung des Tropyliumions und anderer nichtbenzoider aromatischer Systeme verdankt, eine erneute Bestätigung gefunden. Die Tatsache, daß die hier vorgestellten Verbindungen mit einem 10- bzw. 14π-Elektronensystem ähnlich den herkömmlichen Aromaten mannigfaltiger Umsetzungen fähig sind, läßt der chemischen Phantasie weiten Spielraum. Zieht man noch in Betracht, daß zumindest die Vertreter mit einem 10π-Elektronensystem relativ leicht zugänglich sind – vom 1,6-Methano-[10]-annulen hatten wir bereits 2 bis 3 kg in Händen –, so dürfte hiermit wohl der Grundstein zu einer vielversprechenden neuartigen Aromatenchemie gelegt sein.

[39] W. GRIMME und B. HAAS, private Mitteilung.

[40] E. VOGEL, U. HABERLAND und J. EIMER, unveröffentlichte Versuche.

[41] E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL, U. HABERLAND und J. EIMER, *Angew. Chem. 78* (1966) 642.

[42] Das NMR-Spektrum des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens erweist sich als temperaturabhängig, was auf das Vorliegen eines Systems mit fluktuierenden π-Bindungen hindeutet. Eine Analyse des Spektrums ist im Gange.

Über substituierte Phenalenium-Ionen

Von S. Hünig und E. Wolff[1]

Institut für organische Chemie der Universität Würzburg

Summary

As predicted by HMO calculations the behaviour of the highly symmetrical phenalenium cation is markedly altered when substituents are introduced at the 1- or 3-position. This is especially true for OR- or NR_2-substituents as well as for substituents derived from various reactive methylene compounds.

Disubstitution reduces the phenalenium character in favour of a trimethine system condensed to a naphthalene ring. The synthesis of characteristical compounds from 1-alkoxy- or 1.3-dialkoxy-phenalenium cations is reported. Some of these products are reversibly protonated and undergo reversible two-step oxidation forming stable radical ions.

A. Einführung

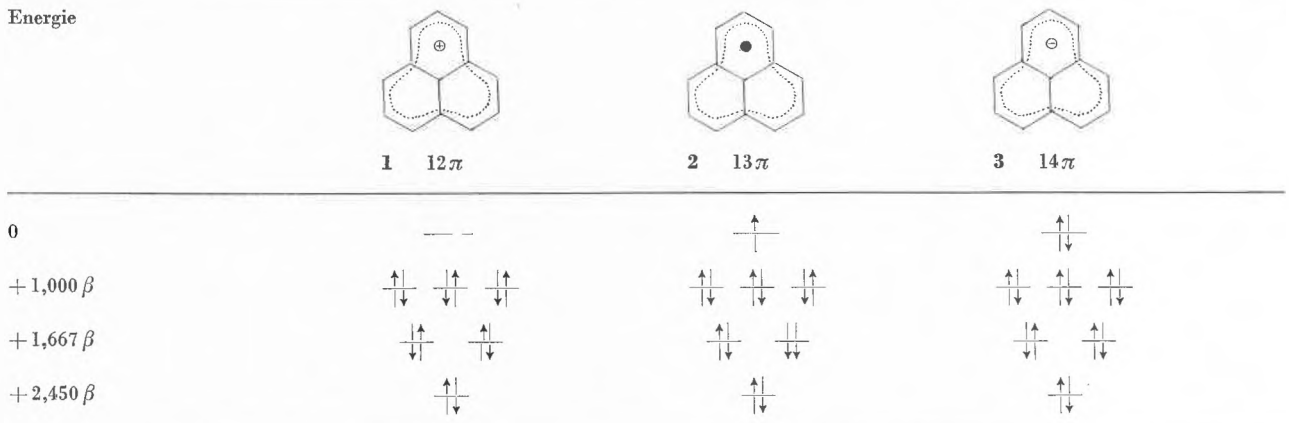
Die zentrosymmetrische Anordnung dreier kondensierter Sechsringe mit sp^2-hybridisierten C-Atomen führt zu interessanten π-Systemen: Dem Phenalenium-Ion **1**, dem Phenalenyl-Radikal **2** und dem Phenalen-Anion **3**[2]. Das HMO-Termschema dieser alternierenden Systeme läßt für Kation, Radikal und Anion die gleiche Stabilität erwarten, da die zusätzlichen *p*-Elektronen des Radikals bzw. Anions in das nichtbindende Molekülorbital aufgenommen werden[3]. Tatsächlich besitzen diese drei Phenalenylderivate vergleichbare Stabilität[2]. Damit ist zu erwarten, daß zwischen dem Phenalenylrest und Substituenten mit konjugationsfähigen π-Bindungen intensive Wechselwirkungen auftreten müssen, wobei der Phenalenylrest sowohl die Rolle eines π-Elektronen-Donators als auch eines -Akzeptors übernehmen und auch einem Einzelelektron eine hohe Delokalisierungsmöglichkeit bieten kann.

Wir haben diese Eigentümlichkeit an Phenalenium-Ionen studiert, die in 1- oder in 1- und 3-Stellung geeignete Substituenten tragen. Die folgenden Ausführungen befassen sich mit den Eigenschaften und der Synthese derartiger Verbindungen.

B. Vergleich einfacher 1- und 1-,3-substituierter Phenalenium-Ionen

Während sich die H-Atome des Phenalenium-Ions **1** in zwei Gruppen gliedern mit τ 1,52 p.p.m. (H_2, H_5, H_8) und τ 0,70 p.p.m. (H_1, H_3, H_4, H_6, H_7, H_9), besitzt jedes H-Atom des Phenalenons **4** seine eigene chemische Verschiebung, wobei der τ-Wert des hier allein interessierenden H_2-Atoms besonders stark nach hohem Feld verschoben ist[4]. Dennoch geht die Polarität von **4** weit über die eines α,β-ungesättigten Ketons (Grenzstruktur **4a**) hinaus: Der Grenzstruktur **4b** muß erhebliches

HMO-Energie-Schema für Phenalenylsysteme[3]

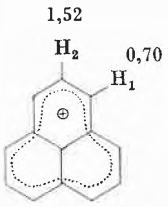


[1] Dissertation E. Wolff, Universität Würzburg 1967.

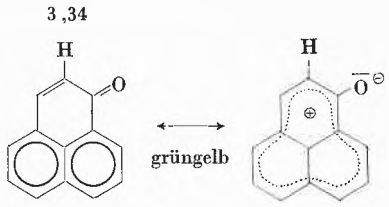
[2] Vgl. die vorzügliche Zusammenfassung "The Chemistry of the Phenalenes" von D. H. Reid, *Quart. Rev. XIX* (1965) 274.

[3] R. Pettit, *Chem. & Ind. 1956*, 1306; *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1962) 1960. M. E. Dyatkina und E. M. Shustorovitch, *Doklady Akad. Nauk* SSSR *1957*, 117. R. Zahradnik, J. Michl und J. Kontechy, *Coll. Czech. Chem. Comm. 1964*, 29.

[4] 100 MHz-Spektren, Analyse mittels Spinentkopplung. H. Prinzbach, V. Freudenberger und U. Scheidegger.
Wir danken Herrn Professor Prinzbach für seine Privatmitteilung (16. April 1967) und die Erlaubnis, seine Ergebnisse hier zu benützen.
Vgl. H. Prinzbach, V. Freudenberger und U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1087.



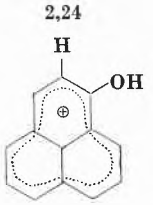
1



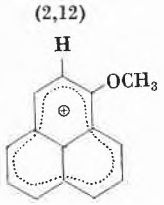
4a 378 (9200)
357 (10800)

4b

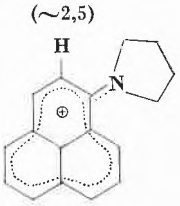
ν_{CO} 1637 cm^{-1}
Dipolmoment 3,99 D, $pK_a - 1{,}40$



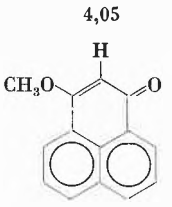
5 reingelb
470 (5450)
447 (6360)
404 (17300)



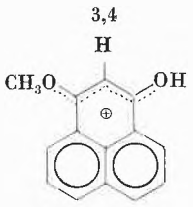
6 gelb
410 (16500)



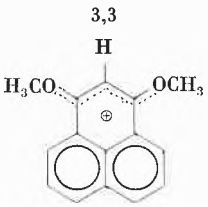
7 gelb
430 (16620)



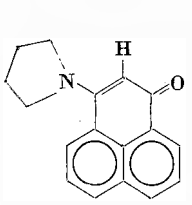
11 blaßgelb
[380 (5550)]
350 (10700)



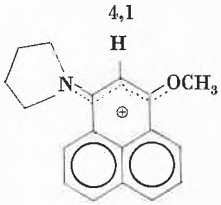
12 gelb
[405 (16400)]
390 (17550)



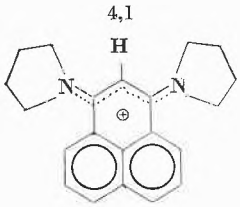
13 grüngelb
415 (15900)
396 (16300)



14 gelb
370 (12500)



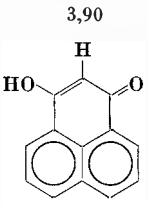
15 reingelb
418 (11900)



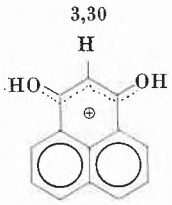
16 orange
465 (10100)

Gewicht zukommen, wie das hohe Dipolmoment[5], die sehr langwellige CO-Valenzschwingung[6] und die leichte Löslichkeit in starken Säuren[7] zeigen. In Säuren liegt das Kation **5** vor, dessen H_2-NMR-Signal[4] zwischen dem von **1** und **4** liegt. Es überrascht daher nicht, daß sowohl die Elektronenspektren als auch die H_2-NMR-Signale des 1-Alkoxyderivates **6**[8] und des 1-Pyrrolidinoderivates **7** dem des Kations **5** ähneln.

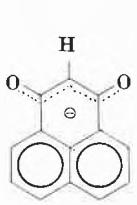
Die Situation ändert sich entscheidend, wenn man zum 3-Hydroxy-phenalenon **8**[2] und seinen Derivaten übergeht. In allen Fällen setzt sich das H_2-Signal von den Aromatenprotonen (τ 1,6 bis 3,2 p.p.m.) deutlich nach höherem Feld ab. Das gilt nicht nur für das ungeladene **8**, das 3-Methoxyderivat **11**[2] sowie das 3-Pyrrolidinoderivat **14**, sondern auch für die Kationen **9**, **12**, **13**, **15** und **16**.



8 blaßgelb

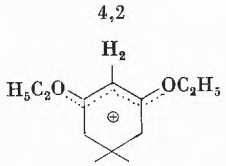


9 grüngelb
390 (6075)
552 (8620)

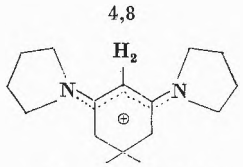


10 goldgelb
442 (10090)
350 (4940)

Auch bei Berücksichtigung der durch die beiden benachbarten Substituenten veränderten magnetischen Umgebung sind diese hohen τ-Werte auffällig, zumal sie schon nahe an die chemischen Verschiebungen der entsprechenden H-Atome der Trimethincyanine **17**[9] und **18**[10] heranreichen. In **17** und **18** liegt H_2 in genau der



17



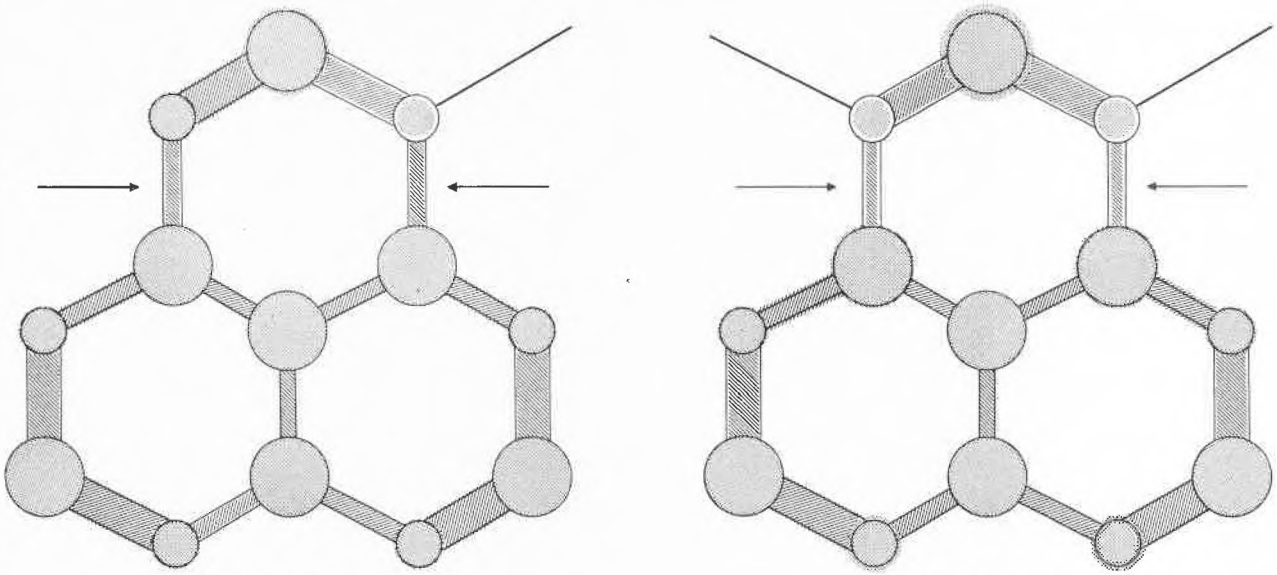
18 331 (47000)

gleichen Umgebung wie in **13** und **16**, jedoch fehlt das aromatische Restmolekül. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß neben der Phenaleniumgrenzstruktur auch eine Grenzstruktur als Trimethincyanin mit angeschlossenem Naphthalinrest berücksichtigt werden muß, wie sie für die Kationen **9**, **12**, **13**, **15** und **16** formuliert ist. Dafür spricht außerdem, daß beim Übergang von den 1-substituierten Phenalenium-Ionen **5** bzw. **6** zu den 1,3-disubstituierten Derivaten **9**, **12** und **13** nach HMO-Berechnungen[11] die Bindungsordnung an den mit → bezeichneten Bindungen am stärksten zurückgeht (**19** und **20**).

Dennoch muß das System **13** (bzw. **16**) als Ganzes betrachtet werden, da die Lichtabsorption gegenüber den einfachen Trimethincyaninen **17** bzw. **18** stark bathochrom verschoben ist, allerdings bei stark verminderter Intensität.

[5] V. A. Kogan und O. A. Osipov, *Doklady Akad. Nauk* SSSR *128* (1959) 719.
[6] N. H. Cromwell und G. V. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 872.
[7] E. Bamberger und M. Philip, *Liebigs Ann. Chem. 240* (1887) 154.
[8] τ = 2,12 entspricht dem 1-Äthoxy-Derivat[4]. Für die 1-Pyrrolidino-Verbindung wurde der Wert aus 15 und dem protonierten Oxim[4] abgeschätzt.
[9] Unveröffentlichte Versuche von E. Wolff.
[10] N. J. Leonard und J. A. Adamik, *J. Amer. Chem. Soc.81* (1959) 595.
[11] Diese Berechnungen verdanken wir den Herren Dr. R. Zahradnik, Dr. D. Scheutzow und Dipl.-Chem. J. Gross.

Elektronendichten und Bindungsordnungen



19 1-Alkoxy-phenalenium-Ion **20** 1,3-Dialkoxy-phenalenium-Ion

im Vergleich zum unsubstituierten Phenalenium-Ion (schwarz)

Elektronendichten

Bindungsordnungen

C. Synthesen von 1- und 1,3-Alkoxy-phenalenium-Ionen

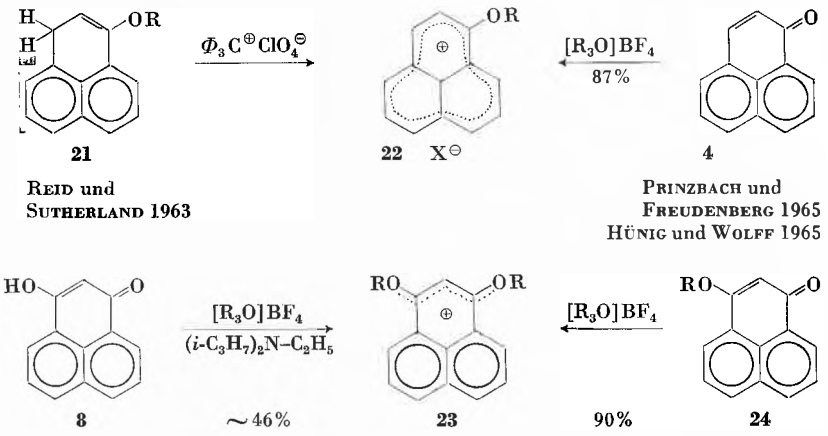
1-Alkoxy-phenalenium-Ionen wurden zuerst aus Alkoxy-phenalenen **21** durch Hydridentzug gewonnen[12]. Auf Grund der leichten Protonierung des Phenalons war zu erwarten, daß dessen Alkylierung mit tertiären Oxoniumsalzen bequemer zum Ziel führt. Das trifft tatsächlich zu, wie inzwischen auch von anderer Seite gefunden wurde[13, 2].

Ganz analog läßt sich das 3-Alkoxy-phenalon (**24**) zum Kation **23** alkylieren, das auch unmittelbar aus **8** entsteht, sofern man das freiwerdende Proton mit der schwer alkylierbaren Base Äthyl-diisopropyl-Amin[14] abfängt.

D. Reaktionen der Alkoxy-phenalenuim-Ionen mit Nukleophilen

1. Angriff in 1-Stellung

Pyrrolidin setzt sich glatt mit 1-Alkoxy-phenalenium-Ionen (**22**) zu **7** um[15]. Ganz entsprechend lassen sich in **23** die beiden Alkoxygruppen stufenweise substituieren, so daß die Kationen **15** bzw. **16** resultieren.

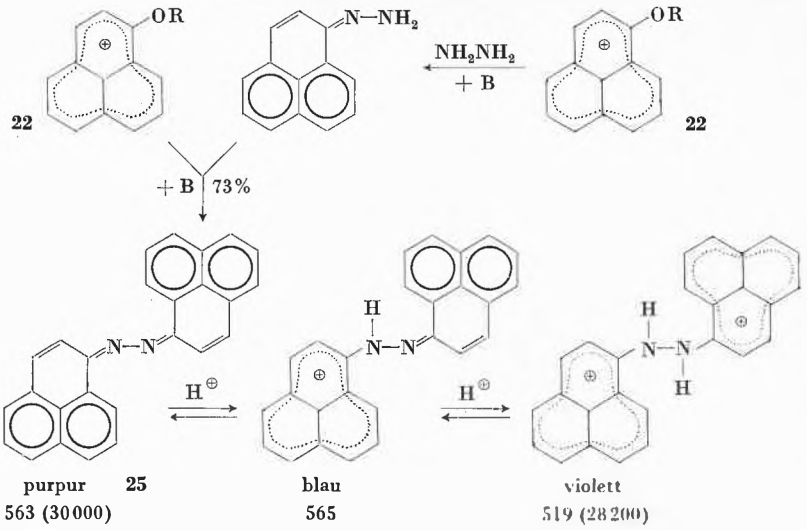


[12] D. H. REID und R. G. SUTHERLAND, *J. Chem. Soc.* (London) *1963*, 3295.

[13] H. PRINZBACH und V. FREUDENBERG, *Angew. Chem.* (Internat. Edit.) *4* (1965) 243.

[14] S. HÜNIG und M. KIESSEL, *Chem. Ber. 91* (1958) 380.

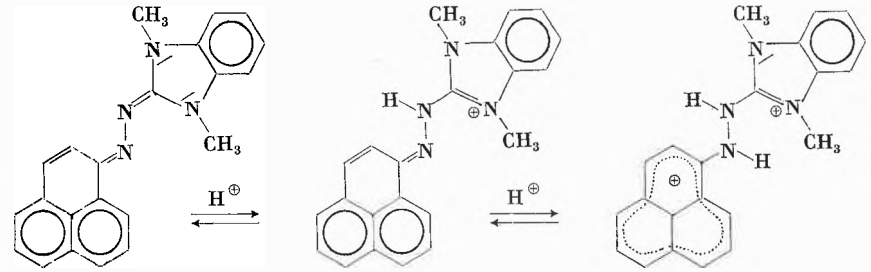
[15] Entsprechende, unveröffentlichte Experimente nennt D. H. REID[2].

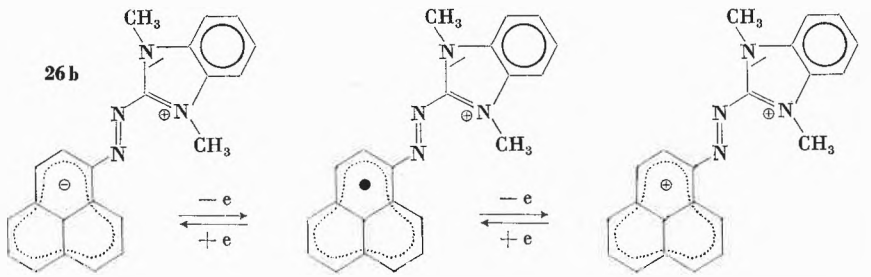


Hydrazin verwandelt 1-Alkoxyphenalenium-Ionen (**22**) rasch in das bisher unbekannte symmetrische Azin **25**[16].

25 zeigt bei der reversiblen Protonierung ein starkes Farbenspiel, das wenigstens bei dem blauen **25**-$H^{\oplus}$ auf eine starke Koppelung der beiden Phenalenylreste schließen läßt. Selbstverständlich wird auch das asymmetrische Azin **26** in zwei Schritten reversibel protoniert, diesmal unter schwachem Farbwechsel.

Wegen der starken Elektronendonatorwirkung des Benzimidazolydenrestes in **26a** muß man außerdem die dipolare Grenzstruktur **26b** berücksichtigen. Hier liegt formal ein Phenalen-Anion vor, von dem verständlich ist, daß es in zwei Schritten je ein Elektron reversibel abgibt. Damit liegt ein zweistufiges Redoxsystem mit stabilem Radikalkation vor[16], das wiederum die längstwellige Absorption der drei beteiligten Partner aufweist[17].





$$\text{Red} + \text{Ox} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\,\text{Sem} \qquad K = \frac{[\text{Sem}]^2}{[\text{Red}]\,[\text{Ox}]}\ 2{,}5 \cdot 10^9$$

[16] G. Lock und G. Gergeley, *Ber. dtsch. Chem. Ges. 77* (1944) 461; die Autoren synthetisierten aus **4** das Hydrazon. Beim Nacharbeiten zeigte sich, daß dieses mit Azin **25** verunreinigt ist.

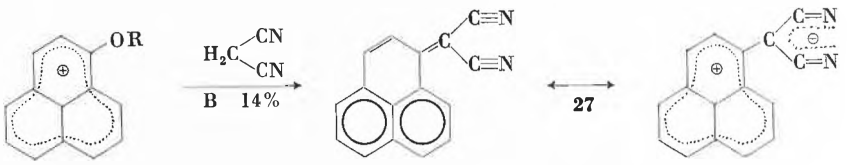
[17] S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem. 676* (1964) 32.

Diese stehen nach der Beziehung

$$\text{Red} + \text{Ox} \rightleftarrows 2\,\text{Sem} \qquad K = \frac{[\text{Sem}]^2}{[\text{Red}][\text{Ox}]} = 2{,}5 \cdot 10^9$$

miteinander im Gleichgewicht, wobei sich K, die Semichinonbildungskonstante[18], über die polarographisch ermittelten Potentiale E_1 und E_2[18] zu $K = 2{,}5 \cdot 10^9$ (CH_3CN) errechnet.

C-Nukleophile verdrängen den Substituenten im 1-Alkoxyphenalenium-Ion (**22**) keineswegs glatt. Präparativ brauchbar reagiert Malodinitril zu **27**, das unabhängig von uns bereits synthetisiert wurde[19].



gelb
410 (16500)

orange
472 (18800)

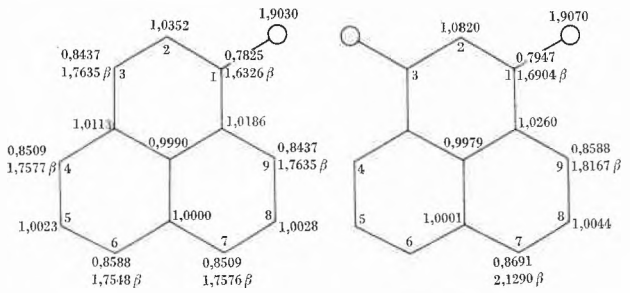
Stellt man sich die Steuerung der Reaktion vorwiegend durch Coulomb-Kräfte vor, so sollten die Orte niedrigster Elekronendichte bevorzugt sein. Nimmt man an, daß die Additionszwischenstufe mit tetraedrischem C-Atom dem Übergangszustand nahesteht, so sollte diejenige Zwischenstufe bevorzugt sein, deren Bildung den geringsten Verlust an Elektronenenergie bedingt[20]

Beide Vorstellungen führen zur praktisch gleichen Voraussage: Wenn bei der Reaktion von **22** mit Nukleophilen Produkte auftreten, die nicht durch Angriff in 1-Stellung entstanden sind, so ist der neue Substituent in 3- oder 9-Stellung zu erwarten.

2. Angriff in anderen Positionen

a) Theoretische Voraussagen

Da das 1-Alkoxy-phenalenium-Ion (**22**) offenbar nicht nur in 1-Stellung angegriffen werden kann, schien es sinnvoll, die weiteren wahrscheinlichen Eintrittsorte für Nukleophile mittels HMO-Berechnungen abzuschätzen[11]. Zu diesem Zwecke wurden für die Ionen **22** und **23** die Elektronendichten und Lokalisierungsenergien berechnet und als Maß für die Elektrophilie der C-Atome von **22** und **23** benutzt.



22 **23**

Ein Nukleophil sollte angreifen in den Stellungen

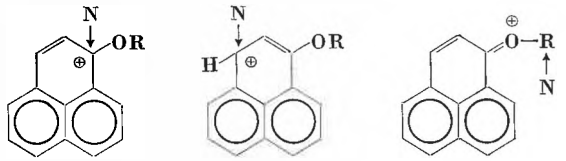
$1 \gg 3{,}9 > 4{,}7 > 6$	(Elektronendichte)	$1{,}3 \gg 4{,}9 > 6{,}7$
$1 \gg 3{,}9 > 6 > 4{,}7$	(Lokalisierungsenergie)	$1{,}3 \gg 4.9 > 6{,}7$

Abb. 1. HMO-Berechnungen der Elektronendichte und Lokalisierungsenergie (β) der Ionen **22** und **23**

Ganz entsprechend sollte der neue Substituent in **23**, falls er nicht in 1- oder (und) 3-Stellung zu finden ist, in 4- oder 9-Stellung eingetreten sein. Da die Stellen 4 und 9 sterisch ungünstige *peri*-Positionen sind[21], die von der HMO-Theorie grundsätzlich nicht erfaßt werden, reduziert sich die Voraussage in folgendem Sinne:

22: Angriff in 1- und 3-Stellung.
23: Angriff in 1- und 3-Stellung.

Diese Voraussage bringt für **23** wegen der Äquivalenz von 1- und 3-Stellung nichts Neues. Für **22** bedeutet sie jedoch, daß nach Angriff des Nukleophils in 1-Stellung (**22b**) das H_1-Atom als Hydridion austreten muß. Berücksichtigt man, daß außerdem stets nebenher Phenalenon 4 auftritt, d.h. Entalkylierung im Sinne von **22c**, so muß man dem Kation **22** ein typisch ambidentes Verhalten[22] zusprechen.

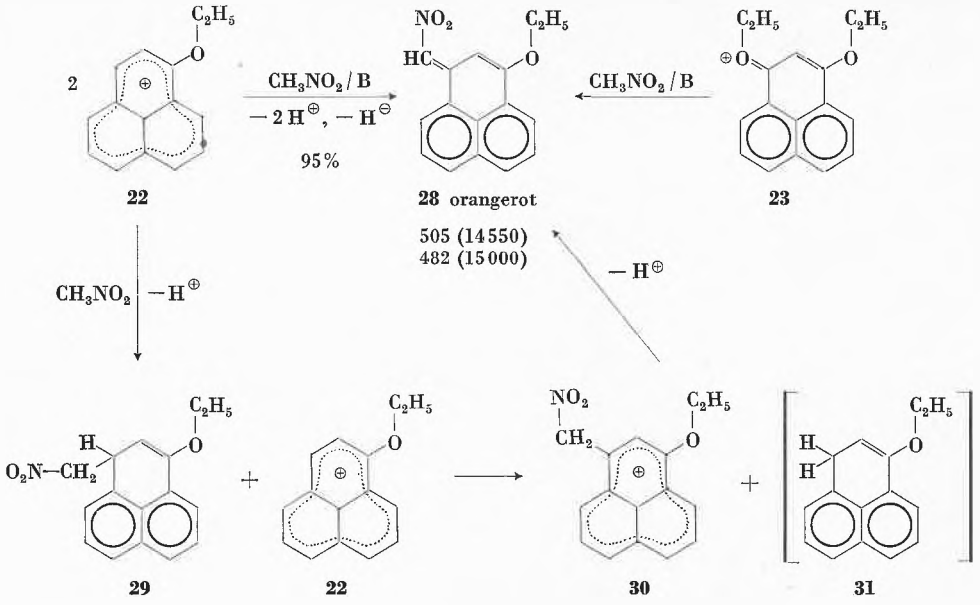


22a **22b** **22c**

b) Experimentelle Ergebnisse

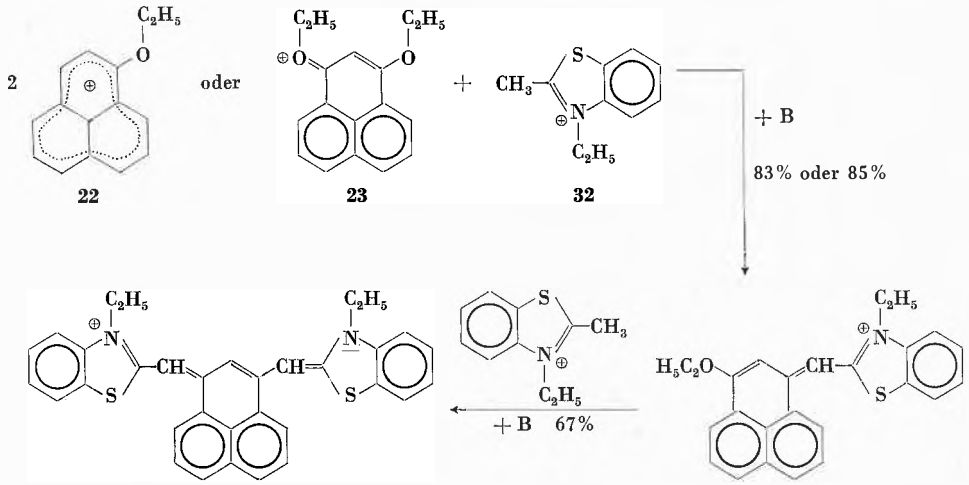
Das Anion des Nitromethans greift das 1-Alkoxyphenalenium-Ion (**22**, R = C_2H_2) nicht in 1-, sondern in 3-Stellung an. Da die Reaktion mit dem 1,3-Dialkoxyderivat **23** (R = C_2H_2) zum gleichen Produkt führt, ist die Konstitution von **28** eindeutig gesichert.

[18] L. MICHAELIS, *Chem. Rev. 16* (1935) 243. L. MICHAELIS und M.P. SCHUBERT, *Chem. Rev. 22* (1938) 437.
[19] H. PRINZBACH und V. FREUDENBERG, *Angew. Chem.* (Internat. Edit.) *4* (1964) 243; dort auch die entsprechenden Produkte aus **22** und Cyanessigester bzw. Malonester, die jedoch nur in minimalen Ausbeuten anfallen (vgl. [1]).
[20] J. RIDD, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, S. 109, Academic Press, New York/London (1963); A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York/London, 1. Auflage 1961.
[21] Vgl. das Verhalten *peri*-substituierter Naphthalin-Derivate, V. BALASUBRAMANIYAN, *Chem. Rev. 66* (1966) 595.
[22] Vgl. S. HÜNIG, *Angew. Chem. 76* (1964) 400.



Selbst ausgehend von **22** ist die Ausbeute fast quantitativ, wenn man berücksichtigt, daß die hypothetische Zwischenstufe **29** von weiterem **22** dehydriert werden muß. Dabei sollte 3-Äthoxy-(oder 1-Äthoxy)-phenalen (**31**) entstehen, das nicht isoliert wurde.

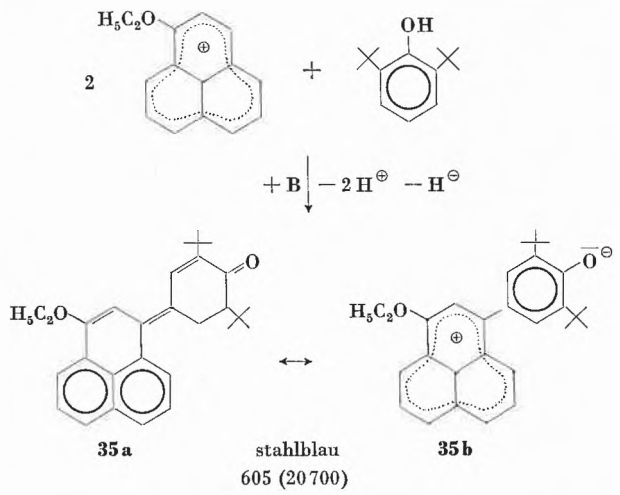
Entsprechend verhalten sich andere C-Nukleophile, insbesondere enaminartige Basen, die sich von heterozyklischen 2-Methylquartärsalzen ableiten. Als Beispiel diene die Reaktion mit dem 2-Methyl-benzthiazol-quartärsalz **32**, das mit **22** oder **23** (hier R = C_2H_5) rasch zum violettblauen Farbsalz **34** reagiert, einem asymmetrischen Cyaninfarbstoff. Unter verschärften Bedingungen hellt überschüssiges Quartärsalz **32** die violettblaue Lösung von **34** nach Purpurrot auf. Der resultierende Farbstoff **33** läßt sich formal als Benzthiazol-pentamethin-Cyanin beschreiben, dessen Kettenatome 3 und 5 mit einem Naphthalinring verknüpft sind.

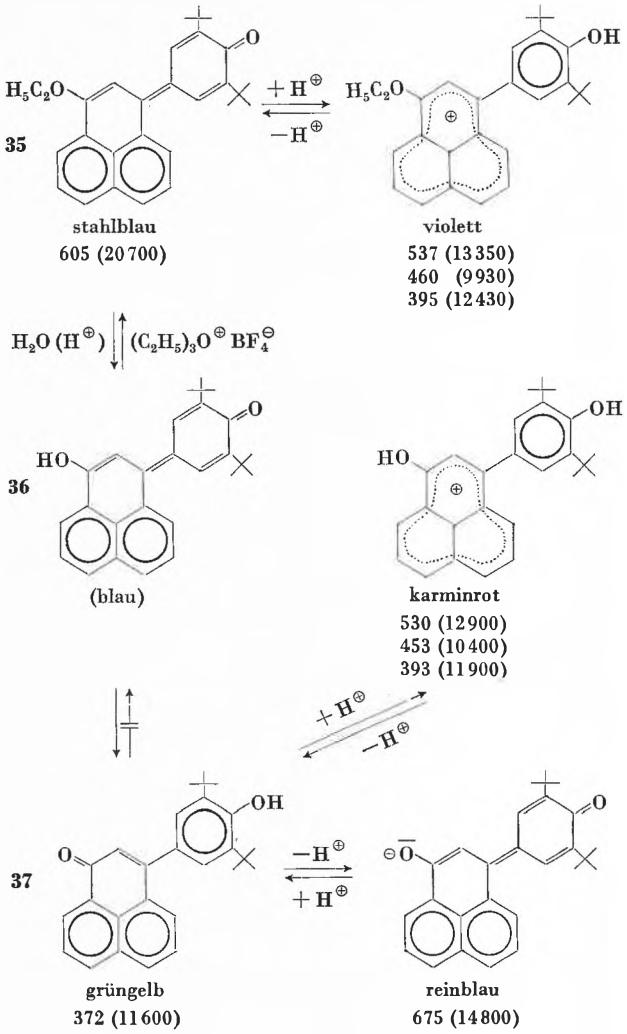


Der hypsochrome Effekt beim Übergang von **34** → **33** ist nur scheinbar: Das längstwellige Absorptionsmaximum ist bereits ins nahe IR gerückt; das auftretende Rot ist eine Farbe «zweiter Ordnung»[23]. Sowohl bei **33** wie bei **34** fallen die niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten auf, die wenigstens teilweise auf mangelnde Koplanarität zurückgehen. Dieser Effekt bewirkt bei symmetrischen Cyaninen – also auch bei **16** und **33** – *bathochrome* Verschiebung der Absorption[24].

Überraschend langwellige Absorption zeigt auch das Reaktionsprodukt aus 2,6-Di-tert.-butylphenol und dem Äthoxy-phenalenium-Ion **22** (R = C_2H_5), in dem der phenolische Substituent wiederum in 3-Stellung eingetreten ist. Welches Gewicht der dipolaren Grenzstruktur **35b** im Grundzustand zukommt, müssen Dipolmomentmessungen zeigen. **35** läßt sich im hydroxylfreien Solvens reversibel zum violetten Kation 35 $H^{\oplus}$ protonieren.

In Gegenwart von Wasser – z. B. schon bei der Dünnschichtchromatographie an feuchtem Kieselgel - wird die Äthoxygruppe rasch verseift. Das erwartete Produkt **36** sollte wie **35** langwellig absorbieren, zeigt jedoch nur gelbe Farbe in Übereinstimmung mit der Phenalenonformel **37**. Die völlig einseitige Lage des Tautomeriegleichgewichtes **36** ⇄ **37** hängt vermutlich mit der sterischen Behinderung der Koplanarität von **36** zusammen, die bei **37** wegfällt. **37** ist bequem in das reinblaue Anion **37**$^{\ominus}$ zu überführen sowie in das karminrote Kation **37** $H^{\oplus}$, das dem violetten Kation **35** $H^{\oplus}$ ähnelt.





E. Ausblicke

Wie die vorgeführten Beispiele zeigen, stellt das 1-Alkoxy-phenalenium-Ion ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Reaktion mit Nukleophilen dar. Der neue Substituent tritt nicht nur in 1-Stellung, sondern – in Übereinstimmung mit HMO-Voraussagen – auch in 3-Stellung ein. Die 1,3-disubstituierten Derivate besitzen neue, cyaninartige Resonanzmöglichkeiten, die den Phenalenium-Charakter zurückdrängen. Welche Faktoren für den Eintritt bestimmter Nukleophile in 1- oder 3-Stellung verantwortlich sind, ist bisher noch völlig unbekannt, zumal nicht sicher ist, ob die Bildung des Adduktzwischenstoffs oder dessen Zerfall zu den Produkten geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die vorgelegten Untersuchungen fanden die großzügige Unterstützung des Fonds der chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein, denen wir herzlich danken.

[23] Dieser Ausdruck stammt von J. Piccard, *Ber. dtsch. Chem. Ges. 46* (1913) 1843. Vgl. R. Wizinger, *Palette*, Zeitschrift der Firma Sandoz AG, Basel (Schweiz) *24* (1966) 24: «Über Absorptionsfarben zweiter Ordnung.»

[24] L. G. S. Brooker, *Rev. Mod. Physics 14* (1942) 275. L. G. S. Brooker und R. H. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 1116.

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

Beitrag zur Kenntnis der Sulfonierung von Aromaten mit Schwefeltrioxid*

Summary

The rate of the sulfonation of aromatic compounds with sulfur trioxide in aprotic mediums is initially very fast and proportional to $[ArH][SO_3]^2$, but exhibits a marked retardation after a conversion of 60–70% of the aromatic compound, if stoichiometric amounts of sulfur trioxide are used. A new explanation is given for this characteristic run of reaction, justified by experiments specially with 4-nitrotoluene: In concurrence to the desired sulfonation the aromatic sulfonic acid formed is dehydrated by sulfur trioxide to aromatic sulfonic anhydride. As the small amounts of sulfur trioxide remaining in this equilibrium can further react with the unconverted aromatic compound, the equilibrium reaction runs backwards reforming sulfur trioxide, so that the completion of the sulfonation is only slowly reached.

Als Grundlage für die technische Sulfonierung von Aromaten mit reinem Schwefeltrioxid wurden Untersuchungen über den Mechanismus und den Verlauf dieser Reaktion in aprotischen Lösungsmitteln, wie Schwefeldioxid, und auch ohne Lösungsmittel durchgeführt.

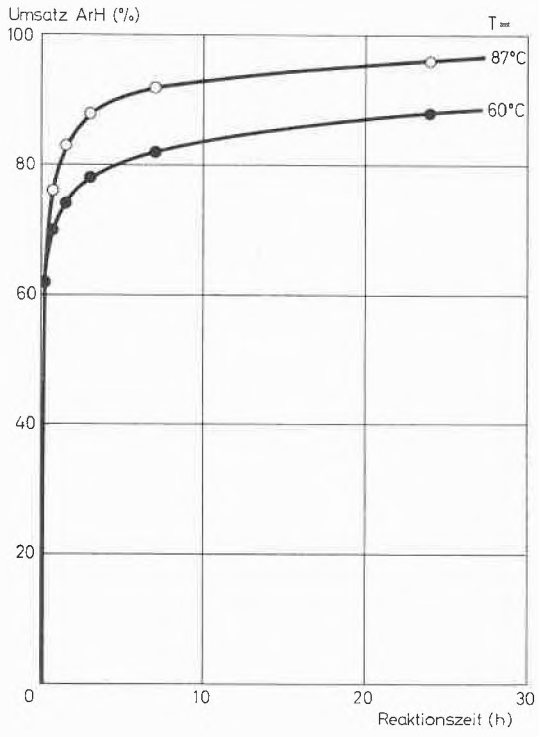
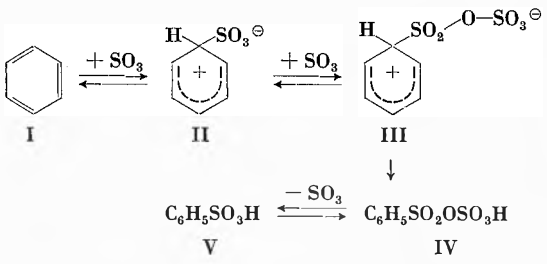


Abb. 1. Umsatz ArH in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Die Kinetik der Sulfonierung gehorcht hierbei bekanntlich dem Geschwindigkeitsgesetz: $d[ArH]/dt = k[ArH][SO_3]^n$, wobei der Exponent $n = 2$ ist, im Gegensatz zur Sulfonierung in protischen Medien, wo er 1 beträgt. Verfolgt man den Verlauf der Sulfonierung in einem aprotischen Lösungsmittel, wie z. B. Schwefeldioxid, unter Verwendung stöchiometrischer Mengen ArH und Schwefeltrioxid, so gilt, wie auch schon von HINSHELWOOD[1] beobachtet, obiges Geschwindigkeitsgesetz nur für einen ersten, rasch verlaufenden Teil der Reaktion. Nach einem Umsatz von etwa 60 bis 70% des Aromaten unterliegt der Fortgang der Sulfonierung einer starken Hemmung, so daß sich der in Abb. 1 dargestellte charakteristische Reaktionsverlauf ergibt.

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefeltrioxidkonzentration am Anfang der Umsetzung schloß HINSHELWOOD[1], daß entweder dimeres Schwefeltrioxid das aktive Sulfonierungsagens sein müsse, oder daß ein zweites Schwefeltrioxidmolekül eine Art Komplexbildung mit der primär gebildeten Sulfonsäure eingehen würde. Der zweite, langsame Teil der Reaktion wäre dann durch die Konzentration des mit diesem «Komplex» im Gleichgewicht stehenden Schwefeltrioxides kontrolliert. CERFONTAIN[2] nimmt für die Sulfonierung in aprotischen Lösungsmitteln folgendes Reaktionsschema an:



An den aus einem Aromaten ArH (I) und Schwefeltrioxid gebildeten primären σ-Kompex (II) lagert sich in einem protischen Medium ein Proton, unter aprotischen Bedingungen ein zweites Schwefeltrioxidmolekül an. Dies erklärt die beobachtete, vom Medium abhängige Reaktionsordnung bezüglich Schwefeltrioxid. Der entsprechende σ-Komplex (III) ist saurer als (II) und spaltet deshalb leichter das Proton vom tetraedrischen Koh-

* Eingegangen am 9. Dezember 1967.

[1] C. N. HINSHELWOOD *et al.*, *J. Chem. Soc. 1939*, 1372, *1944*, 469, 649.

lenstoff ab. Als weitere wesentliche Zwischenstufe nimmt nun CERFONTAIN[2] Arylpyrosulfonsäure (IV) an. Nach seinen Aussagen kann hierbei aber die Bildung der Pyrosulfonsäure (III → IV) nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, da sich beim Arbeiten in aprotischen Lösungsmitteln kein kinetischer Isotopeneffekt feststellen lasse. Da zudem bekannt ist, daß die Umsetzung des Schwefeltrioxides praktisch momentan erfolgt[3], ist anzunehmen, daß die Reaktionen I bis IV während der ersten, sehr raschen Periode der Sulfonierung ablaufen, und es bestände dann die Möglichkeit, daß im zweiten, langsamen Teil der Umsetzung die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Nachlieferung des Schwefeltrioxides aus dem Gleichgewicht IV ⇄ V bestimmt wäre. Dem ist nun allerdings entgegenzuhalten, daß es bis heute nicht gelang, Arylpyrosulfonsäure bei der Sulfonierung von Aromaten nachzuweisen.

Es gelang uns nun zu zeigen, daß nach beendeter Zugabe von Schwefeltrioxid, d. h. am Schluß des rasch verlaufenden Teiles der Reaktion, nur wenig freie Arylsulfonsäure, hingegen erhebliche Mengen Sulfonsäureanhydrid vorliegen. Mit dem weiteren, allerdings langsameren Fortschreiten der Reaktion wird der Anteil an Sulfonsäureanhydrid kleiner.

Diese Tatsache, zusammen mit Meßungen über den Einfluß der Verdünnung, der Temperatur und der Schwefeltrioxidmenge, führten zur Aufstellung des folgenden Reaktionsschemas, das eine eindeutige Erklärung für den beobachteten Reaktionsverlauf gibt:

$$\begin{array}{l} 3\,ArH \\ 3\,SO_3 \end{array} \overset{k_1}{\rightleftharpoons} \begin{array}{c} ArH \\ 2\,ArSO_3H \\ SO_3 \\ k_{-2}\uparrow\downarrow k_2 \\ (ArSO_2)_2O \\ H_2SO_4 \end{array} \xrightarrow{k_1} 3\,ArSO_3H$$

Wird der aromatischen Komponente Schwefeltrioxid zugegeben, so entsteht nach dem bereits beschriebenen Reaktionsmechanismus und dem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung die Arylsulfonsäure. In Konkurrenz zu dieser Primärreaktion tritt nun aber eine Folgereaktion der Arylsulfonsäure mit Schwefeltrioxid ein, indem 2 Mol Arylsulfonsäure mit 1 Mol Schwefeltrioxid zum entsprechenden Anhydrid und Schwefelsäure umgesetzt werden. Wie nachgewiesen werden konnte, handelt es sich hierbei um ein Gleichgewicht, das stark auf der Anhydridseite liegt. Wird kein weiteres Schwefeltrioxid mehr zugesetzt, so sinkt dessen Konzentration auf jenen Wert ab, der durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_{-2} gegeben ist. Das im Gleichgewicht vorhandene freie Schwefeltrioxid kann nun aber mit noch nicht umgesetztem ArH zur gewünschten Arylsulfonsäure reagieren. Die Schwefeltrioxidkonzentration vermindert sich auf diese Weise; damit beginnt eine rückläufige Reaktion mit der Geschwindigkeit k_{-2}, d. h. Rückbildung von Schwefeltrioxid aus dem Anhydrid und Schwefelsäure mit der Tendenz, das Gleichgewicht wiederherzustellen. Infolge der sehr kleinen Konzentration an Schwefeltrioxid verläuft die Sulfonierung des noch vorhandenen Aromaten zwangsläufig bedeutend langsamer, was den Übergang der Umsatzkurve in den flachen Ast bewirkt (Abb. 1).

Zur Erhärtung des aufgestellten Reaktionsschemas wurde die sulfonierende Wirkung des Gemisches aus Arylsulfonsäureanhydrid und Schwefelsäure entsprechend der Bruttogleichung:

$$ArH + ArSO_2OSO_2Ar + H_2SO_4 \rightarrow 3\,ArSO_3H$$

separat ermittelt und diesbezüglichen Versuchen ohne Anhydrid gegenübergestellt. Die Resultate eines solchen Versuchspaares mit 4-Nitrotoluol sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Sulfonierung von 4-Nitrotoluol mit 4-Nitrotoluolsulfonsäureanhydrid und Schwefelsäure

Reaktionstemperatur 100 bis 105 °C. Reaktionszeit 24 Stunden

Gemessene Größe		Versuch 1a	1b
Einwaage $(ArSO_2)_2O$	mMol	50	–
ArH	mMol	50	50
H_2SO_4	mMol	52	58
Nicht umgesetzte H_2SO_4	mMol	27 ± 1,5	55 ± 1,5
Umsatz H_2SO_4	%	48 ± 3	5 ± 3
ArH	%	50 ± 3	6 ± 3

Bei entsprechenden Versuchen in Schwefeldioxid als Lösungsmittel wurden die gleichen Unterschiede erhalten.

Damit zeigt sich eindeutig, daß Sulfonsäureanhydrid unter diesen Bedingungen mit Schwefelsäure hydratisiert werden kann und die postulierte Rückreaktion wirklich unter Rückbildung von Schwefeltrioxid abläuft. Es ist aus diesen Versuchen auch ersichtlich, daß diese Sulfonierung mit Sulfonsäureanhydrid und Schwefelsäure sehr langsam verläuft und damit für den langsamen Verlauf im zweiten Teil der Reaktion verantwortlich ist.

Als weiterer Beweis für die Richtigkeit des aufgestellten Reaktionsmechanismus wurden Versuche mit verschiedenen Molverhältnissen SO_3/ArH durchgeführt. Mit steigendem Molverhältnis müßten schon in der rasch verlaufenden, primären Reaktion immer höhere Umsatzwerte an ArH erreicht werden. Bei einem Verhältnis von $3\,SO_3$ zu 2 ArH sollte sich praktisch momentan alles ArH nach folgender Bruttogleichung umsetzen:

$$2\,ArH + 3\,SO_3 \rightarrow ArSO_2OSO_2Ar + H_2SO_4$$

Die experimentellen Werte, wie sie bei der Sulfonierung von 4-Nitrotoluol mit verschiedenen Molverhältnissen

[2] H. CERFONTAIN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 83* (1964) 1103.
[3] G. A. RATCLIFF, *Diss. Abstr. 14* (1954) 2018.

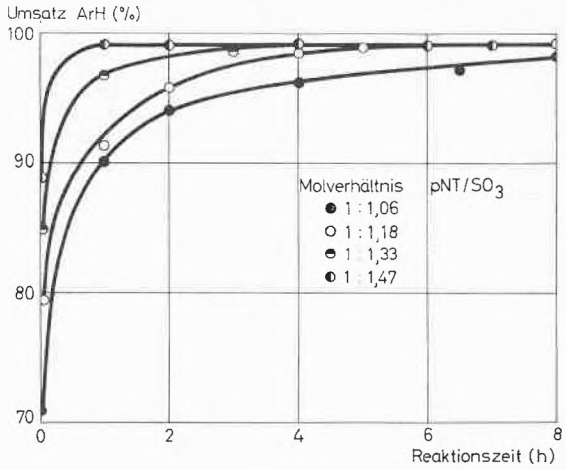


Abb. 2. Umsatz ArH in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei verschiedenen Molverhältnissen 4-Nitrotoluol/Schwefeltrioxid

ArH/SO_3 in Schwefeldioxid als Lösungsmittel erhalten wurden, sind in Abb. 2 dargestellt und ergeben eine klare Bestätigung obiger Annahme.

Damit wird auch verständlich, warum in der Praxis bis anhin stets mit einem mindestens 50prozentigen Überschuß an Schwefeltrioxid gearbeitet wurde. Bei Verwendung äquimolarer Mengen hängt die Verteilung des Schwefeltrioxides auf die beiden Reaktionen (Sulfonierung und Anhydrisierung) vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 ab. Die Untersuchung des Temperatureinflusses ergab, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, daß der steile Anstieg der Umsatzkurven des ArH mit steigender Temperatur höhere Werte erreicht.

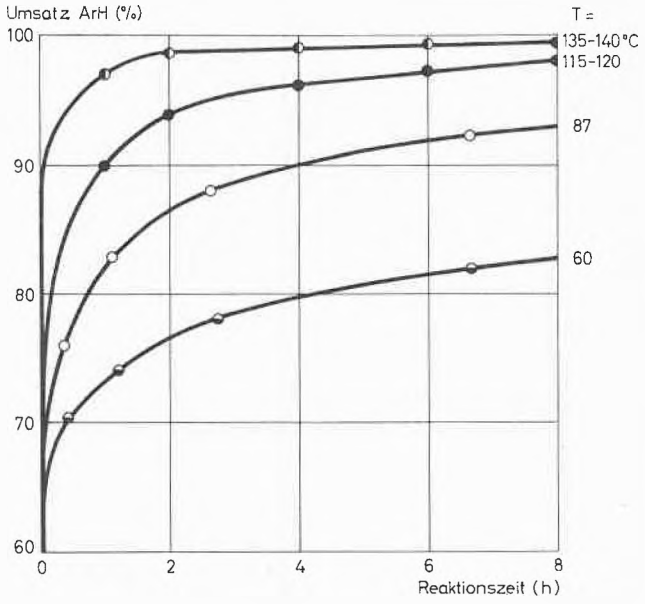
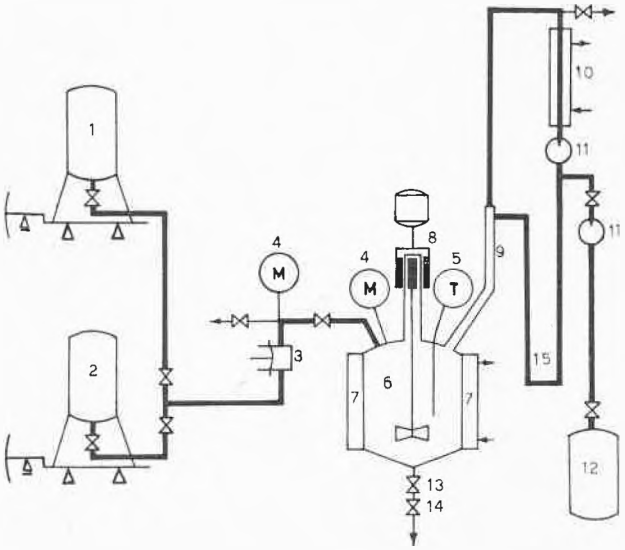


Abb. 3. Umsatz ArH in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen. Molverhältnis $ArH/SO_3 = 1:1{,}06$

[4] *Chem. Eng. News 1949*, 2504.

Durch Erhöhung der Temperatur wird somit eine Verschiebung des Verhältnisses k_1/k_2 zugunsten von k_1 erzielt und damit auch ein günstigeres Verhältnis $ArSO_3H$/Arylsulfonsäureanhydrid. Der Temperatursteigerung sind aber durch die bei höheren Temperaturen auftretenden Verkohlungserscheinungen und Zersetzungen Grenzen gesetzt. 4-Nitrotoluolsulfonsäure soll sich oberhalb 140 °C explosionsartig zersetzen[4]. Eigene Untersuchungen dieser Zersetzung ergaben einen von der Zusammensetzung der Sulfonierungsgemische unabhängigen, stets gleichen Reaktionsverlauf: Beginn der Zersetzung bei 175 °C, spontane Zersetzung oberhalb 190 °C, wobei unter Gasentwicklung Temperaturspitzen bis über 300 °C auftraten.



1 Vorratsbombe für flüssiges SO_2
2 Vorratsbombe für flüssiges SO_2/SO_3-Gemisch
3 Membranpumpe
4 Fühlermanometer
5 Thermoelement
6 Autoklav
7 Heiz-/Kühlmantel
8 magnetischer Rührantrieb
9 Destillationskolonne
10 Kühler
11 Schauglas
12 Destillationsvorlage
13 Kugelventil
14 Kegelventil
15 Rücklaufsyphon

Abb. 4. Schema der Apparatur

Nicht berücksichtigt wurde im postulierten Reaktionsschema die Sulfonbildung, da diese bei der Sulfonierung von 4-Nitrotoluol nur sehr gering ist (Größenordnung 5‰). Aufgrund der Literatur ist anzunehmen, daß bei dieser Nebenreaktion das Sulfonyl-Kation das wirksame Agens ist. Daß letzteres über die Arylpyrosulfonsäure als Zwischenstufe entsteht, dürfte nicht sehr wahrscheinlich sein; eher ist zu vermuten, daß auch bei die-

ser Reaktion das Sulfonsäureanhydrid als Zwischenprodukt betrachtet werden muß[5].

Versuche über die Sulfonierung von Chlorbenzol und Chlornitrobenzol bestätigten die allgemeine Gültigkeit des aufgestellten Reaktionsschemas. Auch hier gelang es, die Anhydridbildung und ihre Rückreaktion mit Schwefelsäure zu Arylsulfonsäure eindeutig nachzuweisen, wobei allerdings große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten und damit auch in der Gleichgewichtseinstellung Sulfonsäureanhydrid/Arylsulfonsäure bestehen[6].

Experimentelles

1. Apparatur

Die Apparatur ist schematisch in Abb. 4 dargestellt und gliederte sich in drei Teile. Der erste bestand aus einem Vorratsgefäß für Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid und den Dosiereinrichtungen, der zweite aus dem Druckreaktionsgefäß, in welchem die Sulfonierungen in flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt wurden, der dritte aus einer Destillationseinrichtung zum Abtrennen des Schwefeldioxides aus dem Reaktionsgemisch.

2. Analytik

Die Proben aus dem Autoklaven, welche 30 bis 120 mMol des Aromaten enthielten, wurden mit 50 ml Wasser abgeschreckt, einige Stunden stehen gelassen und hernach 15 Minuten am Rückfluß gekocht, um das 4-Nitrotoluolsulfonsäure-2-anhydrid zu hydrolysieren. Die nicht umgesetzte Arylverbindung (4-Nitrotoluol) wurde durch zweimaliges Ausschütteln mit 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden noch zweimal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt, eingedampft, in Eisessig aufgenommen und im Meßkolben auf 100 ml gestellt. Die vereinigten wässerigen Phasen wurden durch kurzes Kochen vom gelösten Äther befreit und ebenfalls im Meßkolben auf 100 ml gestellt. Die quantitative Erfassung des Nitroaromaten dieser beiden Phasen erfolgte durch Bestimmung der Nitrogruppe mittels Titanometrie oder saurer Reduktion an einem Zink-Reduktor.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure erfolgte durch Titration eines aliquoten Teils mit Bariumacetat, wobei der Endpunkt papierchromatographisch festgestellt wurde. Die Nachweisgrenze für Schwefelsäure lag bei 0,01 Mol/Liter, was für die Korrektur des Titrationsendpunktes berücksichtigt wurde.

Es sei an dieser Stelle der Firma J. R. Geigy AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

P. Guyer, R. Fleury und H. U. Reich

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

[5] S. P. Spryskov, *Chem. Abstr. 55* (1966) 8335.
[6] R. Fleury, Dissertation ETH, Nr. 3857 (1966).

Beitrag zur katalytischen Cycloaminierung von Äthanolaminen*

Summary

By the investigation of the synthesis of piperazine from diethanolamine in liquid phase, it could be shown that the cycloamination of ethanolamines in the presence of hydrogenation catalysts follows an oxido-reduction mechanism. The ways of the formation of the different identified by-products are explained. Herewith, directions are obtained, how the selectivity of this cycloamination can be ameliorated.

Der katalytische Austausch einer Hydroxylgruppe gegen eine Aminogruppe erfolgt bekanntlich entweder durch Aminolyse an Dehydratisierungskontakten oder an Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysatoren. Nach dem ersten Weg werden Äthanolamine in der Gasphase bei 350 bis 450 °C über aktives Al_2O_3 geleitet. Die Reaktion verläuft hierbei jedoch wenig spezifisch; durch Parallel- und Folgereaktionen entsteht eine große Zahl von Nebenprodukten[1]. Demgegenüber kann die Cycloaminierung an Hydrierungskatalysatoren in der flüssigen Phase bei bedeutend milderen Bedingungen und damit selektiver durchgeführt werden[2,3].

Am Beispiel der Synthese von Piperazin aus Diäthanolamin (DEOA) gelang der Nachweis, daß dieser Umsetzung ein Oxido-Reduktionsmechanismus zugrunde liegt. Am Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysator findet primär eine Dehydrierung der einen Hydroxylgruppe zum Aldehyd (I) statt, welcher mit Ammoniak unter Wasserabspaltung ein Aldimin (II) bildet. Diese sehr unbeständige Verbindung muß nun aber möglichst rasch zum entsprechenden Amin (HEEDA) hydriert werden. Versuche mit und ohne Wasserstoff (Tabelle 1) haben bestätigt, daß der bei der Dehydrierung durch den Katalysator aufgenommene Wasserstoff jedoch nicht ausreicht, um diese geforderte Hydrierung genügend rasch durchführen zu können. Es entstehen harzartige Nebenprodukte, die den Katalysator rasch desaktivieren, wes-

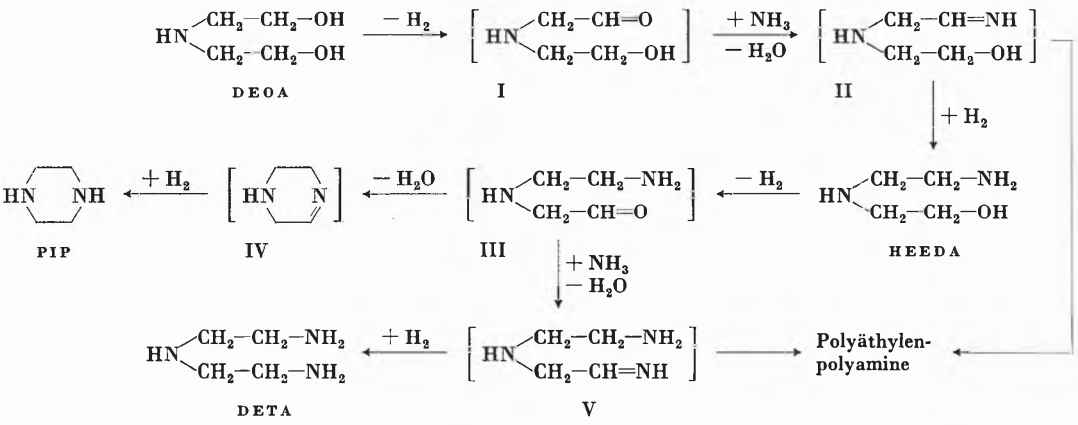
Tabelle 1. Umsetzung von Diäthanolamin mit Ammoniak mit und ohne Wasserstoff

Reaktionstemperatur: 220 °C
Reaktionsdauer: 8 Stunden
Eduktmolverhältnis DEOA : NH_3 1 : 5,8
Katalysator: 2% Raney-Nickel W-4

Versuch Nr.	Druck NH_3	(at) H_2	Umsatz DEOA %	Ausbeute PIP, bezogen auf umgesetztes DEOA (%)
1	160	–	31	18
2	160	40	90	47
3	160	140	100	35

* Eingegangen am 12. Dezember 1967.
[1] A. de Savignac, *J. Chromatogr. 7* (1962) 261.
[2] *Dow Chemical Co.*, A.P. 2910477 (1959).
[3] *Jefferson Chemical Co.*, E.P. 833589 (1960).

Reaktionsschema I



halb auch nur ein sehr unvollständiger Umsatz erhalten wird. Das als Zwischenprodukt gebildete N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin (HEEDA) wird durch weitere Oxido-Reduktion entweder in eine zyklische Schiffsche Base (IV) und damit zu Piperazin (PIP) oder durch Hydroaminierung zum Diäthylentriamin (DETA) umgesetzt.

Daß bei der Cycloaminierung von Diäthanolamin tatsächlich N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin als Zwischenprodukt auftritt und unter den gewählten Versuchsbedingungen rasch weiterreagiert, ist aus den in Abb. 1 dargestellten Versuchresultaten deutlich ersichtlich.

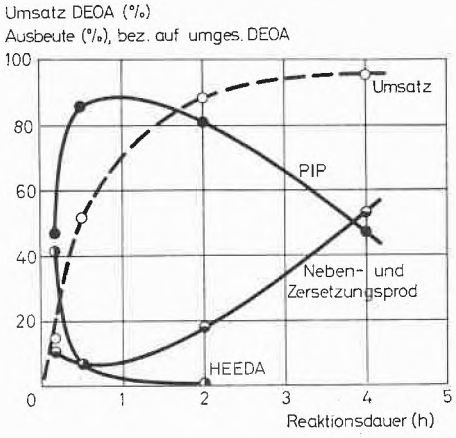
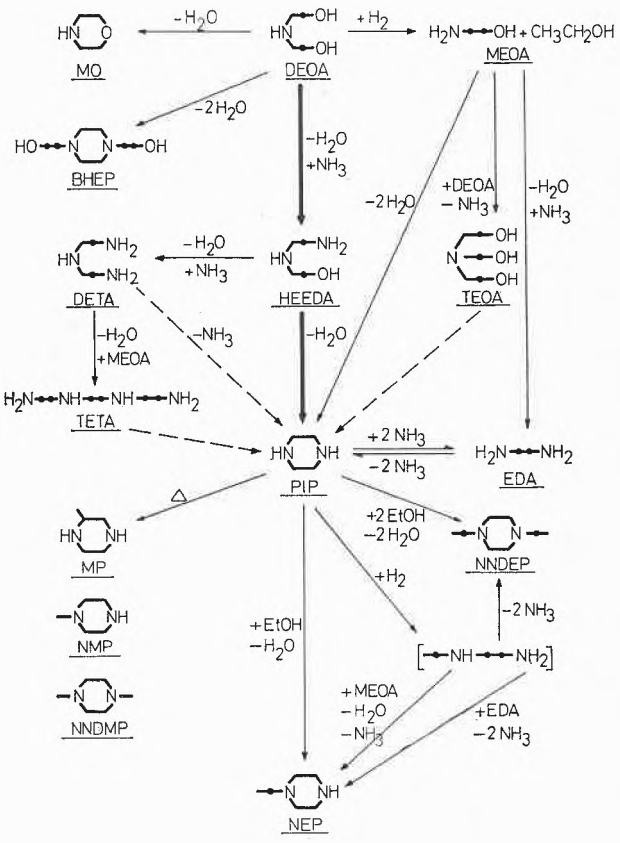


Abb. 1. Cycloaminierung von Diäthanolamin in Funktion der Reaktionsdauer
Reaktionstemperatur: 220 °C
Totaldruck: 200 atü
Wasserstoffpartialdruck: 40 atü
Eduktmolverhältnis DEOA: NH_3 1 : 5
Katalysator: 20 Gew.-% Raney-Nickel

Die Ausbeute an Piperazin durchläuft infolge der gleichzeitig einsetzenden Piperazinzersetzung ein Maximum. Der Anteil an Zersetzungsprodukten nimmt damit mit längerer Reaktionsdauer stark zu. Das Auftreten eines Minimums an Nebenprodukten ist darauf zurückzuführen, daß sich unter diesen noch Komponenten befinden, die im weiteren Verlauf der Reaktion ebenfalls zu Piperazin umgesetzt werden können. Durch Ausarbeitung einer dünnschichtchromatographischen Methode zur Auftrennung sämtlicher Amine des Reaktionsgemisches[4] gelang es, die Nebenreaktionen quantitativ zu erfassen.

Reaktionsschema II zeigt in vereinfachter Form, daß sich die einzelnen Reaktionen in verschiedene Gruppen aufteilen lassen: Oxido-Reduktionen, Dehydratisierungen, hydrierende Spaltungen sowie Zersetzungsreaktio-

Reaktionsschema II



[4] R. GNEHM, H. U. REICH und P. GUYER, *Chimia 19* (1965) 585. R. GNEHM, Dissertation ETH, Nr. 3890.

nen durch Pyrolyse. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die intermediär gebildeten Zwischenstufen (Aldehyde, Aldimine und Schiffsche Basen) weggelassen worden.

Nach einem Oxido-Reduktionsmechanismus verlaufen die Reaktionsstufen von Diäthanolamin (DEOA) zu N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin (HEEDA), dessen Umsetzung zu Piperazin sowie zu Diäthylentriamin (DETA) und Triäthylentetramin (TETA). Der gleiche Reaktionstypus liegt bei der Bildung von Triäthanolamin (TEOA) aus Diäthanolamin und Monoäthanolamin (MEOA) vor. Ebenso entsteht Äthylendiamin (EDA) aus Monoäthanolamin.

Die direkte Dehydratisierung von Diäthanolamin führt zu Morpholin (MO) und N,N'-Bishydroxyäthylpiperazin (BHEP), welche jedoch beide nur in geringen Mengen entstehen.

Diäthanolamin kann andererseits hydrierend gespalten werden, wobei Monoäthanolamin und Äthanol entstehen. Aus Piperazin wird analog N-Äthyl-äthylendiamin gebildet, das anschließend zu N-Äthylpiperazin (NEP) oder N,N'-Diäthylpiperazin (NNDEP) kondensiert. Dies gibt auch die Erklärung, warum bei Anwendung von sehr hohen Wasserstoffpartialdrucken eine leichte Verminderung der Piperazinausbeute festgestellt wurde (Tabelle 1). Das bei der hydrierenden Spaltung gebildete Äthanol kann nun seinerseits mit Piperazin unter Wasserabspaltung direkt zu den N-substituierten Piperazinen reagieren.

Unter die Zersetzungsreaktionen bei Pyrolysebedingungen fallen schließlich die aus Piperazinbruchstücken zusammengesetzten Methylpiperazine, nämlich 2-Methylpiperazin (MP), N-Methylpiperazin (NMP) und N,N'-Dimethylpiperazin (NNDMP). Mehrere der azyklischen Nebenprodukte können sich allerdings ihrerseits wieder zu Piperazin umsetzen, während die zyklischen Nebenprodukte für die Synthese von Piperazin verloren sind.

Um nähere Anhaltspunkte bezüglich der hydrierenden Spaltung sowie der thermischen Zersetzung von Piperazin zu erhalten, wurden Abbauversuche mit Piperazin als Ausgangsprodukt durchgeführt. Wie Tabelle 2 entnommen werden kann, wird die Bildung der beiden N-substituierten Äthylpiperazine durch die Anwesenheit von Wasserstoff begünstigt, was die Annahme des oben angegebenen Mechanismus einer hydrierenden Ringspaltung erhärtet.

Oberhalb 220 °C tritt eine starke Zunahme der methylsubstituierten Piperazine in Erscheinung. Die Bruchstücke des Piperazingerüstes führen dabei zu den an sich stabileren Methylpiperazinen.

Ein hoher Ammoniaküberschuß führt nun aber auch zu einer Verschiebung des Oxido-Reduktionsgleichgewichtes. Hierbei ist verständlich, daß vor allem die Bildung von Äthylendiamin bevorzugt wird. Piperazin dürfte zuerst zur Di-Schiffschen Base dehydriert werden, worauf Ammoniak angelagert und unter Aufspaltung Äthylendiamin gebildet wird. Andererseits kann die Schiffsche Base in Umkehrung der Piperazinbildungsreaktion mit Wasser reagieren und damit Äthanolamine liefern. Versuche ergaben, daß dieses Gleichgewicht unter den bei der Piperazinherstellung üblichen Bedingungen jedoch stark auf der Seite des Piperazins liegt.

Die Vielzahl an Nebenprodukten hat nun aber zur Folge, daß die Variation jeder einzelnen Reaktionsbedingung, wie z. B. Temperatur, Reaktionsdauer, Wasserstoffpartialdruck usw., für die selektive Herstellung von Piperazin von Bedeutung ist. Es sei dies anhand einiger ausgewählter Versuche gezeigt, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Demnach ist es für die Piperazinausbeute vorteilhaft, bei Temperaturen nicht über 220 °C und unter einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 40 at zu arbeiten. Die Reaktionsdauer darf nicht zu kurz gewählt werden, um einerseits einen vernünftigen Umsatz und andererseits eine genügende Weiterreaktion des Zwischenproduktes N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin zu gewährleisten. Wird die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt, verläuft sie wohl rascher; es entsteht aber N-Methylpiperazin als Hauptprodukt. Höherer Wasserstoffpartialdruck führt andererseits zu den N-Äthylpiperazinen. Wenn Diäthanolamin der hydrierenden Spaltung unterliegt, tritt besonders Monoäthanolamin

Tabelle 2. Zersetzung von Piperazin

Versuch Nr.		1	2	3	4
Reaktionstemperatur	°C	240	240	240	220
Versuchsdauer	min	240	240	240	240
Totaldruck	atü	170	148	185	170
Wasserstoffpartialdruck	at	20	0	20	20
Eduktmolverhältnis PIP : NH_3 : H_2O		1 : 4 : 2	1 : 4 : 2	1 : 20 : 12	1 : 4 : 18
Katalysator: Raney-Nickel	Gew.-%	5	5	5	5
Hydrierende Spaltung zu N-Äthylpiperazin	%	24	11	14	2
Rückreaktion zu Hydroxyäthyl-äthylendiamin, Mono- und Triäthanolamin, Äthylendiamin	%	8	10	16	2
Thermische Zersetzung zu 2-Methylpiperazin und N-Methylpiperazinen	%	35	48	23	–
Unzersetztes Piperazin	%	33	31	47	96

Tabelle 3. Produktverteilung bei der Piperazinsynthese in Abhängigkeit der Versuchsvariablen

	Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Reaktionstemperatur	°C	220	250	220	220	220
Versuchsdauer	min	30	240	240	240	10
Totaldruck	atü	200	200	300	200	200
Wasserstoffpartialdruck	at	40	40	140	40	40
Eduktmolverhältnis DEOA : NH_3		1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5
Ni/Mg-Raney-Katalysator	Gew.-%	20	20	20	5	20
Ausbeuten, bezogen auf umgesetztes DEOA:						
PIP		86	15	35	15	47
HEEDA	%	7	–	–	53	42
DETA	%	–	1	–	–	–
MEOA	%	4	1	<1	20	6
TEOA	%	–	1	1	–	–
EDA	%	1	1	<1	4	–
NEP	%	–	2	33	2	–
NNDEP	%	–	1	9	–	–
MP	%	–	–	1	–	–
NMP	%	2	74	20	6	5
NNDMP	%	–	1	<1	–	–
MO	%	–	3	1	–	–
Umsatz DEOA	%	52	97	100	15	15

in Erscheinung, da dieses nur langsam zu Äthylendiamin und Piperazin weiterreagiert. Die übrigen Nebenprodukte ergeben zwar wertvolle Hinweise bezüglich des Reaktionsmechanismus, treten jedoch nur in unbedeutenden Mengen auf. Insbesondere zeigt es sich, daß durch geeignete Wahl der Bedingungen die Bildung der Polyäthylenpolyamine zurückgedrängt und die Synthese in Richtung einer intramolekularen Kondensation des N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamins zur zyklischen Schiffschen Base und damit Piperazin gelenkt werden kann.

Experimentelles

1. Apparatur

Als Reaktionsgefäß diente ein elektrisch beheizter Wiegeautoklav aus V4A-Stahl von 500 ml Inhalt. Um einen Einfluß der Aufheizperiode auf die Reaktion auszuschalten, wurde das Diäthanolamin in den vorgeheizten Autoklaven eingepumpt. Dabei waren Ammoniak, Katalysator und Wasserstoff bereits vorgelegt worden. Während der Versuche konnten über ein Ablaßventil Flüssigkeitsproben entnommen werden, ohne daß der stückige Katalysator ausgetragen wurde.

2. Analytik

Die dem Autoklaven entnommenen Proben wurden mittels Dünnschichtchromatographie quantitativ nach einer früher beschriebenen Methode[4] analysiert.

3. Katalysatorherstellung

Pulverförmiges Raney-Nickel der Aktivität W-4 wurde nach der Vorschrift von PAVLIC und ADKINS[5] hergestellt. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von stückigem Raney-Nickel auf Nickel-Magnesium-Basis diente eine 50prozentige Nickel-Magnesium-Legierung. Zur Aktivierung wurden 20% des vorhandenen Magnesiums mit 5prozentiger Essigsäure bei 50°C herausgelöst. Die Korngröße des Katalysators betrug 1,5 bis 3,0 mm. Der mit destilliertem Wasser neutral gewaschene Katalysator wurde unter Petroläther aufbewahrt.

R. GNEHM, H. U. REICH und P. GUYER

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

[5] A. A. PAVLIC und H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 1471.

Zur enzymatischen Bildung von Steringlykosiden durch Partikelfraktionen aus Blättern von Lattich und Spinat*

Summary

Particulate fractions from lettuce *(Lactuca sativa* L.) and spinach *(Spinacia oleracea* L.) leaves incorporate glucose-^{14}C from UDP-glucose-^{14}C into steryl glycosides and esterified steryl glycosides. The activity of the enzyme was found to be optimal at *p*H 8.5 (Tris/HCl). The reaction, which is stimulated by ATP, depends on the presence of free sterols. Spinach leaf preparations, which were lyophilized and extracted with petroleum ether, convert not only α-spinasterol, which is the major sterol of this plant[4], but also β-sitosterol and cholesterol into glucosides. There is good evidence that both reactions, glycosylation and acylation, are associated with the same particles.

* Eingegangen am 16. Dezember 1967.

Neben Sterinen und Sterinestern enthalten grüne Pflanzen regelmäßig auch Steringlykoside. 1964 fand LEPAGE[1] in Kartoffeln ein Acyl-Steringlykosid (esterified steryl glycoside), das eine zuckergebundene Fettsäure trägt und das als häufiger Begleiter der übrigen Sterinverbindungen auftritt. Während der chemische Aufbau dieser Stoffe als aufgeklärt gelten darf, sind über ihre Bildung in der Pflanze keine Angaben zu finden.

Kürzlich konnten wir beobachten, daß durch Blattgewebestücke aus Lattich *(Lactuca sativa* L., Burpee's Ruby Red), die mit UDP-^{14}C-Glucose (u.l.) inkubiert wurden, Glucose auf die im Gewebe vorhandenen freien Sterine übertragen wird unter Bildung von Steringlucosid und Acyl-Steringlucosid[2,3]. Da dieselbe Übertragungsreaktion auch mit Blättern von Spinat *(Spinacia oleracea* L.) und Bohnen *(Phaseolus vulgaris* L.) durchgeführt werden konnte, scheint sie von allgemeiner Bedeutung zu sein und kommt damit als natürlicher Bildungsweg dieser Lipide in Frage. Die Bildung der Steringlykoside ist auch darum von Interesse, weil über den Stoffwechsel der Sterinverbindungen in der Pflanze praktisch erst sehr wenig bekannt ist. Wir haben deshalb weitere Versuche unternommen, diese Glykosylierung näher zu studieren.

Zunächst versuchten wir, die Reaktion mit einem zellfreien System durchzuführen. Lattichblätter wurden in einem Glashomogenisator mit 0,2-M Phosphatpuffer, *p*H 7,4, zerkleinert und das Homogenat mit 0,05 μc UDP-^{14}C-Glucose (u. l., 76 μc/μM, Radiochemical Centre, Amersham) 3 Stunden bei 20 °C inkubiert. Die Lipide wurden darauf mit Methanol und Chloroform extrahiert und auf DC-Platten zweidimensional chromatographiert[2]. Im Autoradiogramm traten intensive Flecke mit der für Steringlykosid und Acyl-Steringlykosid typischen Lage auf, was für einen intensiven Einbau von Glucose in diese Verbindungen spricht. Da keine weiteren Lipide radioaktiv markiert waren, haben wir in der Folge den Einbau direkt am unaufgetrennten Lipid gemessen. Um Anhaltspunkte über den Sitz des glucose-

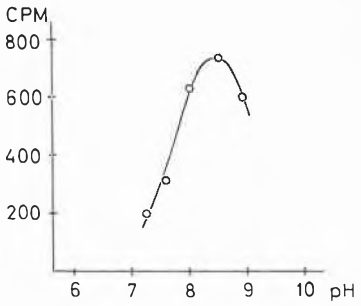


Abb. 1. *p*H-Abhängigkeit des Einbaus von Glucose in die Steringlykoside durch Partikelfraktion aus Lattich. 1,5 mg Protein, 0,01 μc UDP-^{14}C-Glucose, 0,2 μM ATP, 0,05-M Tris/HCl-Puffer, 2¼ h, 24 °C

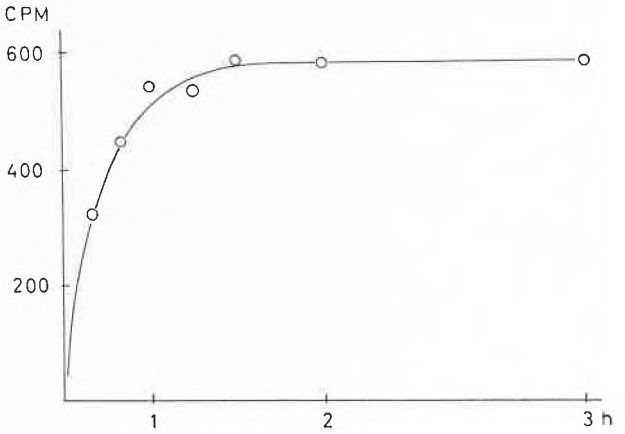


Abb. 2. Einbau von Glucose in die Steringlykoside durch Partikelfraktion aus Lattich. 3,2 mg Protein, 0,2 μM ATP, 0,025 μc UDP-^{14}C-Glucose, 24 °C

übertragenden Enzymsystems zu gewinnen, wurde ein im Starmix mit 0,37-M Saccharose hergestelltes Homogenat fraktioniert. Durch fraktionierte Zentrifugation während je 10 min bei 1500, 3000, 5000, 7000, 15000 und 22000 g wurden 6 Partikelfraktionen erhalten, die anschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen wurden. Davon wurden Proben (enthaltend etwa 0,5 mg Protein) in 0,02-M Tris-Puffer, *p*H 8,5, mit UDP-^{14}C-Glucose (0,01 μc) 15 min bei 28 °C inkubiert. Mit allen 6 Partikelfraktionen wurde ein Einbau erhalten, woraus wir schließen, daß das entsprechende Enzymsystem mit Partikeln assoziiert ist. Über die Natur dieser Strukturen können wir zur Zeit allerdings noch keine näheren Angaben machen. Die *p*H-Abhängigkeit der Reaktion wurde mit Tris-Puffer untersucht. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, liegt das Wirkungsoptimum bei einem *p*H von 8,5. Die Zeitabhängigkeit des Glucose-Einbaus ist in Abb. 2 dargestellt. Um zu zeigen, daß der Vorgang tatsächlich

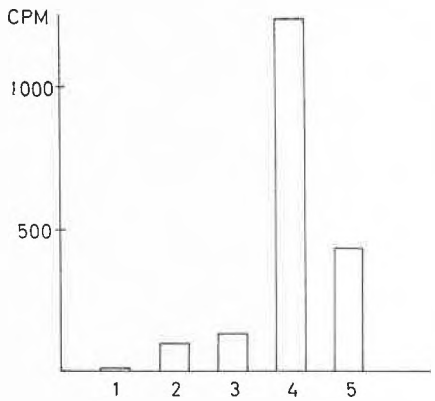


Abb. 3. Sterinabhängigkeit des Glucose-Einbaus in die Steringlykoside durch lyophilisierte und mit Petroläther extrahierte Partikelfraktion aus Lattich. 0,1-M Tris-Puffer, *p*H 8,5, 0,2 μM ATP, 3¾ h, 30 °C

1 ohne Partikelfraktion
2 Partikelfraktion hitzeinaktiviert
3 ohne Sterin
4 komplett (mit β-Sitosterin)
5 komplett (mit Petrolätherextrakt)

[1] M. LEPAGE, *J. Lipid Res. 5* (1964) 587.
[2] W. EICHENBERGER und D. W. NEWMAN, im Druck.
[3] W. EICHENBERGER, D. W. NEWMAN und E. C. GROB, Vortrag, gehalten an der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, am 30. September 1967 in Schaffhausen.
[4] W. EICHENBERGER und W. MENKE, *Z. Naturforsch. 21b* (1966) 859.

von der Anwesenheit freier Sterine abhängt, war eine Entfernung der in den Partikeln anwesenden Sterine notwendig. Die Partikelfraktion wurde lyophilisiert, mit Petroläther extrahiert und dann in üblicher Weise mit dem Glucose-Donor inkubiert. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, findet ein Einbau nur dann statt, wenn dem nunmehr sterinfreien System zusätzlich freie Sterine angeboten werden. Zur Prüfung der Spezifität in bezug auf die Art des angebotenen Sterins wurden einer petroläther-extrahierten Partikelfraktion aus Spinat verschiedene Sterine angeboten. Wie Abb. 4 zeigt, werden außer α-Spinasterin (C_{29}, $\Delta^{7,22}$), welches das Hauptsterin dieser Pflanze darstellt, auch β-Sitosterin (C_{29}, Δ^5) und Cholesterin (C_{27}, Δ^5) in die entsprechenden Glykoside übergeführt. Daraus ziehen wir den Schluß, daß für die Auswahl der Sterinkomponente die Lage der Ringdoppelbindung sowie die Länge und Sättigung der Seitenkette eine untergeordnete Rolle spielen. Im Gegensatz dazu scheint bezüglich der Zuckerkomponente eine gewisse Spezifität zu bestehen, da angebotene Galaktose nicht direkt, sondern erst nach vorheriger Epimerisierung zu Glucose eingebaut wird[2]. Durch Zusatz von ATP wurde der Einbau um durchschnittlich 25% erhöht, wogegen Gaben von Magnesiumchlorid keinen deutlichen Einfluß ausübten.

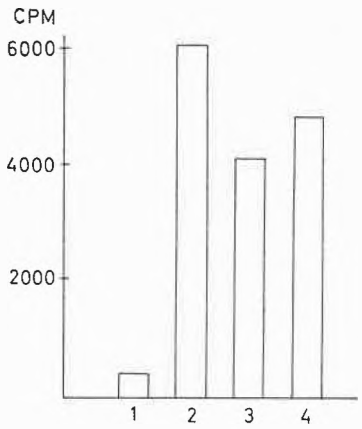


Abb. 4. Einbau verschiedener Sterine in die Steringlykoside durch lyophilisierte und mit Petroläther extrahierte Partikelfraktion aus Spinat. 3,6 mg Protein, 0,2 μM ATP, 0,02 μc UDP-^{14}C-Glucose, 0,02-M Tris-Puffer, pH 8,5, etwa 0,5 μM Sterin, 1 h, 27 °C

1 ohne Sterin
2 mit β-Sitosterin
3 mit Cholesterin
4 mit α-Spinasterin

Aus der Tatsache, daß mit allen untersuchten Partikelfraktionen ein Teil der eingebauten Glucose im Acyl-Steringlucosid auftritt, ist zu schließen, daß mit der Glykosylierung eine zweite Reaktion, nämlich eine Acylierung, verbunden ist, die nach den bisherigen Ergebnissen an dieselben Zellstrukturen gebunden zu sein scheint. Die Beziehungen zwischen den beiden Vorgängen näher zu studieren, bildet den Gegenstand unserer weiteren Versuche.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

W. EICHENBERGER und E. C. GROB
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Nachtrag zum Bericht über die Sommerversammlung vom 30. September 1967

MICHAEL J. S. DEWAR and JÓZSEF KELEMEN (The University of Texas, Austin, Texas), SCF-MO *Calculations on Fluoro Aromatic Compounds*

In standard n.m.r. studies of liquid samples, the chemical shift, δ, between some reference system and the compound of interest is given by the difference between two shielding constants:

$$\delta = \sigma_C - \sigma_R .$$

The shielding constant, σ, is a function of the electron distribution in the environment of the magnetic nucleus. Two questions arise:

1) the calculation of the electron distribution in the molecule,
2) the question of the significance of the geometrical space limitation of the environment.

For the calculation of electron distribution, which is characterized by the population matrix $\boldsymbol{P}$, we chose a semiempirical π-SCF-MO method, previously described[1].

Previous investigators[2,3] arbitrarily assumed that only the electrons around the fluorine nucleus, or those in the region of the C–F bond, contribute significantly to the shielding of fluorine. By expansion of RAMSEY's[4] perturbational equation for σ over antisymetrized molecular orbitals, and these again over atomic orbitals, χ_j, utilizing the ZDO-approximation, we obtained the following expression for the shielding constant of a fluorine nucleus

$$\sigma \cong \sigma^{(2)} = \frac{e^2\hbar^2}{3m^2c^2}(\Delta E)^{-1}\sum_i P_{ii} \left\langle \chi_i \left| r^{-3}\left(\frac{\partial}{\partial \Phi_x}+\frac{\partial}{\partial \Phi_y}+\frac{\partial}{\partial \Phi_z}\right)\right| \chi_i \right\rangle \qquad (1)$$

considering only the dominant paramagnetic term $\sigma^{(2)}$. Here the constants e, $\hbar$, m, and c have their usual meaning; ΔE is the average excitation energy; and r is the distance from the origin of the coordinate system, centered on the nucleus in question. The partial angular operators $\frac{\partial}{\partial \Phi_x}$, $\frac{\partial}{\partial \Phi_y}$ and $\frac{\partial}{\partial \Phi_z}$ are related to the principal coordinate axes. In this expression the radial operator, r^{-3}, scales the shielding contribution down

[1] A. L. H. CHUNG and M. J. S. DEWAR, *J. Chem. Physics 42* (1965) 756; M. J. S. DEWAR and G. J. GLEICHER, *ibid. 44* (1966) 759; *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 685.

[2] M. KARPLUS and T. P. DAS, *J. Chem. Physics 34* (1961) 1683.
[3] F. PROSSER and L. GOODMAN, *ibid. 38* (1963) 374.
[4] N. F. RAMSEY, *Physic. Rev. 78* (1950) 699.

by a factor r^{-3}. The form of eq. (1) suggests a correlation between chemical shift and calculated quantities as follows:

$$a\,\delta_i + b = q_i + c \sum_{j\,(\neq i)} q_j R_{ij}^{-3} \qquad (2)$$

where a and b are the constants of a straight line, determined together with c in a least squares procedure. R_{ij} is the distance of the atomic centers, j, from the fluorine nucleus, i. q_i and q_j are the diagonal elements of the matrix P.

Analysis of a large number of chemical shifts by means of eq. (2) shows that there is no need to postulate the so called «ortho effect»; this arose in previous studies as a result of the arbitrary limitation of the shielding contributions[2,3]. For polyfluoro benzenes, a good linear correlation was obtained. Some of the polyfluoro heteroaromatic compounds showed appreciable deviations from the least squares line, but these can be attributed to the inability of this simple model to give an accurate account of such widely different types of molecules.

This work will be published in *The Journal of Chemical Physics*.

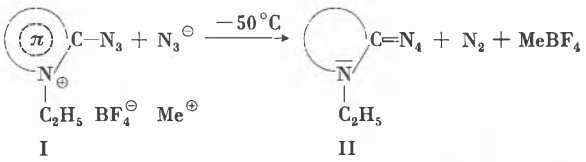
Summarized by the authors

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 2. November 1967

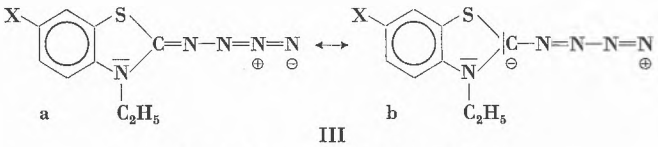
Prof. Dr. H. Balli (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), *Tetrazoverbindungen, ihre Synthese und Reaktivität*

Tetrazoverbindungen des Typs II bilden sich bei der Umsetzung heterozyklischer Azidiniumsalze I[1] mit Alkaliazid bei tiefer Temperatur (— 50 °C) in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Aceton nach (1):

(1) 

I II

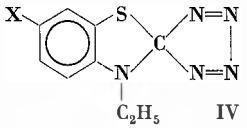
Die sehr zersetzlichen Produkte II waren in der Benzthiazolreihe III isolier- und charakterisierbar.



III

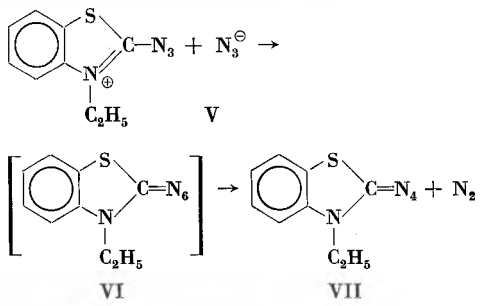
X = CH_3O, H, Cl, $COOC_2H_5$, NO_2

Die charakteristische N_3-Valenzschwingung im IR-Spektrum von III (X = H) bei 2080 cm^{-1} (DMF, — 50 °C) beweist die Tetrazostruktur III und schließt eine gleichfalls diskutierbare Spirotetrazolstruktur IV aus.



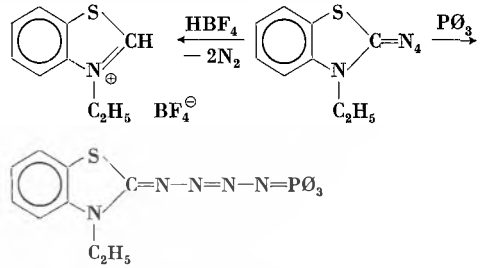
IV

Der Bildungsmechanismus für III (X = H) wurde weitgehend mit Hilfe der Markierungstechnik mit $Li-N=\overset{15}{N}=N$ abgeklärt. Einer schnellen vorgelagerten Austauschreaktion des Azidions folgt nach (2) der Angriff des Azidions auf den endständigen Stickstoff des Azidiniumions V, wobei die Stufe des 2-Hexazo-3-äthyl-benzthiazolins VI durchlaufen wird, das in schneller Folgereaktion unter Elimination von Stickstoff in VII übergeht.

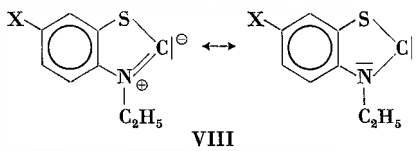
(2) 

V VI VII

Die Grenzformel IIIb sieht für III elektro- und nukleophile Angriffsmöglichkeiten vor, die in den Reaktionen mit starken Säuren (z.B. Fluorborwasserstoffsäure) bzw. Triphenylphosphin nach (3) verwirklicht wurden:

(3) 

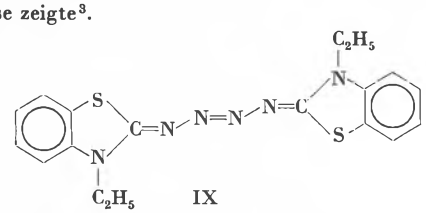
Tetrazoverbindungen III zersetzen sich in aprotischen Lösungsmitteln bei — 10 bis 0 °C unter Abspaltung von Stickstoff in die nukleophilen Carbene des Typs VIII



VIII

Die Aktivierungsparameter haben für diese Reaktion 1. Ordnung bei III (X = H) in Dimethylformamid die Werte E_a = 19,2 kcal/Mol, $A = 1{,}5 \cdot 10^{13}$ sec^{-1}. Eine Säurekatalyse des Zerfalls wird nur mit starken Säuren erzwungen ($k_{HClO_4} = 1{,}25 \cdot 10^{-1}$ l/Mol · sec bei — 36,2 °C).

Bei der thermischen Zersetzung von III (X = H) in Dimethylformamid bildet sich durch Reaktion des entstehenden Ylids VIII (X = H) mit III (X = H) das fluoreszenzfähige, thermisch sehr stabile (Smp. 297 °C) *trans*(N)-*trans-trans*(N)-1,4-Bis-[3-äthyl-benzthiazolinyl-2]-tetrazen IX[2], wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte[3].



IX

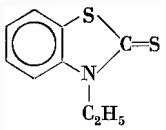
Weitere Reaktionen des Ylids VIII (X = H) sind die Umsetzungen mit Schwefel zu 2-Thioxo-3-äthyl-benzthiazolin X, mit 1-Phenyl-3-methyl-4-diazopyrazolon-5 zum Diazamerocyanin XI, mit *p*-Diäthylaminophenyl-diazoniumfluoroborat zu dem Diazastyrylfarbsalz XII und mit Azidiniumsalzen I zu den

[1] H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 647* (1961) 1.

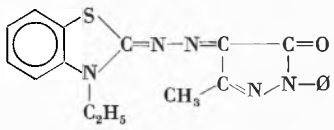
[2] H. Balli, *Angew. Chem. 78* (1966) 146.

[3] R. Allmann, *Acta Cryst. 22* (1967) 246.

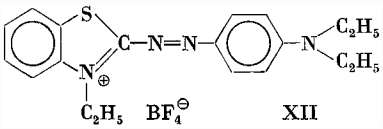
Triazatrimethincyaninen XIII[4]. Die letztere Synthese ist sehr variationsfähig und liefert auch symmetrische Farbsalze[5].



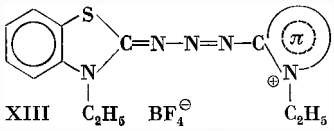
X



XI

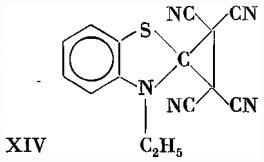


XII



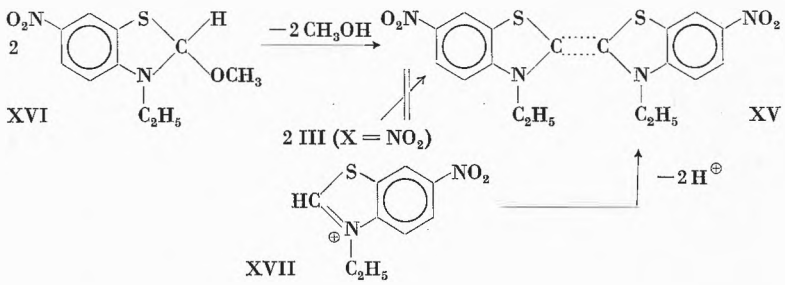
XIII

Bei der Addition elektronenarmer Olefine (z. B. Tetracyanäthylen) bilden sich Spirocyclopropanderivate (z. B. XIV):



XIV

Die Frage nach der echten, nicht säurekatalysierten Dimerisierung nukleophiler Carbene in Lösung konnte für den Fall VIII (X = NO_2) verneint werden, da sich *(cis,trans?)*-Bis-[3-äthyl-6-nitrobenzthiazolinyliden] XV wohl aus XVI und XVII bildet, nicht jedoch bei peinlichstem Ausschluß von Säuren aus III (X = NO_2).



XVI XV XVII

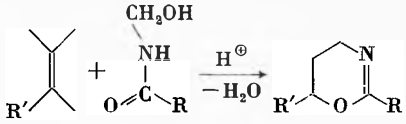
[4] H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 663* (1963) 103.
[5] H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 663* (1963) 96.

Autoreferat

Sitzung vom 16. November 1967

Prof. Dr. Heinrich Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl, Kreis Recklinghausen, Deutschland), *Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen*

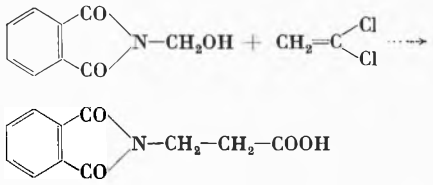
Die *zyklisierende Amidomethylierung von Olefinen* mit N-Methylolcarbonamiden führt unter der Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen um 10 °C in guten Ausbeuten zu 4H-5,6-Dihydro-Δ^2-oxazinen-(1,3) (Dr. Seeliger):



Mit N-Methylolacrylamid als amidomethylierender Komponente erhält man Dihydrooxazine mit einer Vinylgruppe in 2-Stellung, mit Dienen als Olefinkomponente solche mit Vinylgruppe in 6-Stellung. Beide Vinylgruppen, die auch in ein- und demselben Molekül enthalten sein können, sind für radikalisch initiierte Polymerisationsreaktionen bzw. Vernetzungen geeignet.

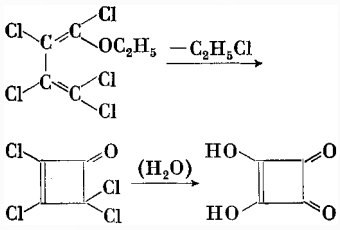
Dihydrooxazine können auch in einem Zug aus den drei Komponenten Olefin, Aldehyd, Carbonamid bzw. Nitril hergestellt werden (Dr. Hesse).

Die Reaktion von Methylolamiden mit *Vinylidenchlorid* als Olefin kann zur Herstellung von Acyl-β-alaninen im Eintopfverfahren benutzt werden. Ausbeute mit N-Methylol-phthalimid 90% der Theorie (Dr. Kriesten):

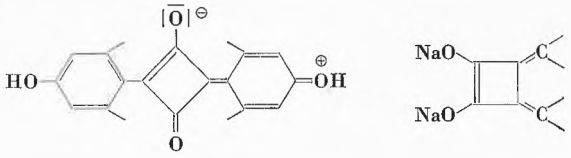


Diese Synthese ist ein Spezialfall einer allgemeinen Reaktion des technisch leicht herstellbaren Vinylidenchlorids mit Verbindungen, die im schwefelsauren Medium Carboniumionen bilden können. Sie führt zu sonst schwer zugänglichen substituierten Essigsäuren. Besonders leicht erhältlich auf diesem Wege sind tert. Butyl-, Adamantyl-, Norbornyl-essigsäuren u. a. (Dr. Bott).

Das aus dem bei der Hochtemperaturchlorierung von Kohlenwasserstoffen anfallende *Perchlorbutadien* durch Umsetzung mit Natriumalkoholat herstellbare Monoäthoxy-pentachlorbutadien erleidet bei Erhitzen auf 170° in Gegenwart von Eisenpulver einen Ringschluß zum Perchlorcyclobutenon, welches sich zur Quadratsäure hydrolysieren läßt (Dr. Maahs):

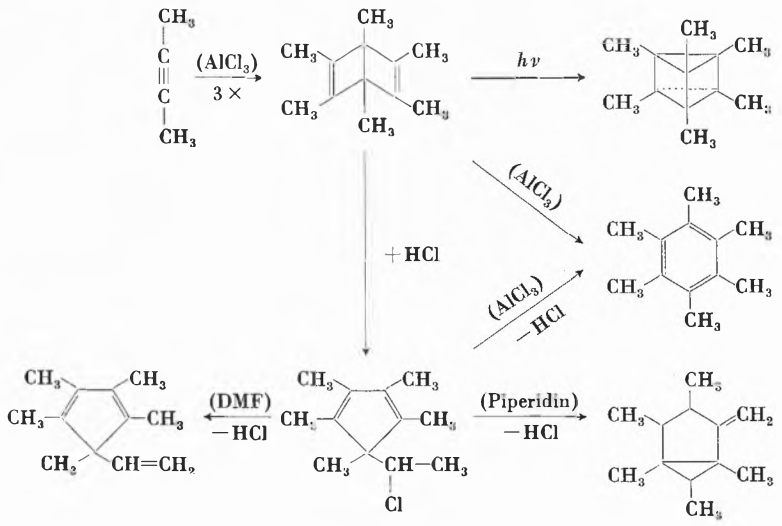


Die *Quadratsäure* kondensiert unter sauren Bedingungen mit Phenolen, Aminen, Azulenen in 1,3-Stellung. Quadratsäureester gehen unter der Wirkung von Basen mit methylenaktiven Verbindungen Kondensationen in 1,2-Stellung ein (Dr. Sprenger):



Das bei der technischen Butandehydrierung anfallende *Dimethylacetylen bicyclotrimerisiert* bei 30 °C in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu *Hexamethyl-Dewar-Benzol*, wodurch dieser bisher nur schwer zugängliche Verbindungstyp sehr einfach

darstellbar geworden ist. Unter den eingehend studierten Reaktionen des Hexamethyl-Dewar-Benzols sind von besonderem Interesse die Isomerisierung bei Einwirkung von UV-Licht zu *Hexamethyl-prisman (Ladenburg-Benzol-Typ)* sowie die Addition und die Eliminierung von HCl:



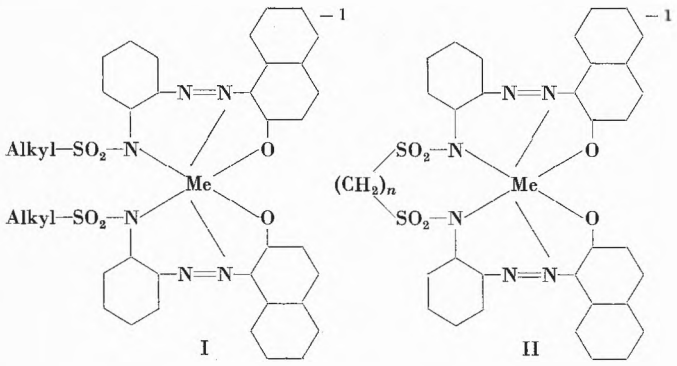
Am eindrucksvollsten ist die sehr heftig verlaufende Isomerisierung zum Hexamethyl-benzol, die mit einer Freisetzung von 57 kg/Mol einhergeht (Dr. SCHÄFER). *Autoreferat*

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 24. November 1967

Dr. G. SCHETTY (J. R. Geigy AG, Basel), *Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff-Chrom- und Kobaltkomplexen*

In der Einleitung wurden die früheren Forschungsergebnisse[1] über die sterische Anordnung der 1:2-Cr- und 1:2-Co(III)-Azo- (und Azomethin-)Farbstoffkomplexe resümiert. Je nach den zwischen den Ligandatomen bestehenden Abständen koordinieren die beiden Farbstoffmoleküle senkrecht (Drew-Pfitzner-Anordnung) oder parallel (Sandwich-Anordnung) zueinander an das Metallatom. Beide Koordinationsformen sind inzwischen durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen worden[2,3]. Die Sandwich-Koordination läßt fünf verschiedene Anordnungen, die Drew-Pfitzner-Koordination jedoch nur eine einzige zu, die enantiomorphen Formen nicht mitgezählt. Die Sandwich-Komplexe sind weniger inert als die Drew-Pfitzner-Komplexe und isomerisieren daher in Lösung leicht. Besonders charakteristisch sind die Elektronenspektren: diejenigen der Drew-Pfitzner-Komplexe sind denen der entsprechenden 1:1-Komplexe ähnlich, während die Elektronenspektren der Sandwich-Komplexe wesentlich anders verlaufen, was mit einer Kopplung der beiden Schwingungssysteme erklärt wird. In den Elektronenspektren können daher sterische Gegebenheiten manifest werden, d.h. mit ihnen können Lageverschiebungen von farbigen Liganden qualitativ erfaßt werden. So wird z.B. bei den in der Drew-Pfitzner-Anordnung koordinierten 1:2-Komplexen aus *o,o'*-Dihydroxyazomethinen die starke Verdrehung der Liganden aus der Ebene im Spektrum sichtbar. Wie anhand folgender neuerer Untersuchungen gezeigt wird, konnten in dieser Weise weitere sterische Fragen beantwortet werden.



Die Farbstoffe *o*-Sulfanilsäure bzw. *o*-Aminobenzolsulfonsäurealkylamid → *β*-Naphthol besitzen für eine dreizähnige Koordination sehr ungünstige Dimensionen. Sie bilden Sandwich-Komplexe aus[4], die aber sehr labil sind. Beim Verknüpfen dieser 1:2-Komplexe über die Alkylamidgruppen zu stabilen Pentazyklen[5,6] verändern sich die Elektronenspektren, da die Farbträger durch die angelegte Spannung eine neue Lage eingenommen haben. Farbstoffe vom Typus *o*-Hydroxy-*o'*-alkylsulfonsäureamido-azobenzol bilden 1:2-Drew-Pfitzner-Komplexe z. B. der Formel I. Ihre Elektronenspektren verändern sich nicht beim Variieren der Alkylreste. Werden hingegen die Alkylreste im Sinne der Bildung von Pentazyklen der Formel II miteinander verbunden[7], so nähern sich die Elektronenspektren dieser Komplexe mit der Zahl der brückenbildenden $-CH_2-$Gruppen mehr und mehr dem Spektrum von I[8]. Diese Verschiedenheiten müssen auf die im angelegten Ring bestehende Spannung und die dadurch hervorgerufene Lageänderung der Liganden zurückgeführt werden. Bei genügender Größe des Ringes ($n = 10 = 15$-Ring) wird wieder Spannungslosigkeit erreicht. Damit wird das Spektrum wieder identisch mit jenem der «offenen Form» I[8].

[1] Zusammenfassende Darstellung: G. SCHETTY, *Chimia 18* (1964) 244.
[2] R. GRIEB und A. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 317.
[3] H. JAGGI, J. R. Geigy AG, Basel, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[4] G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 461.
[5] G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1042.
[6] G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 50* (1967), im Druck.
[7] G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1039.
[8] G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1836.

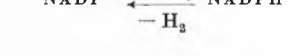
Autoreferat

Chemische Gesellschaft Freiburg

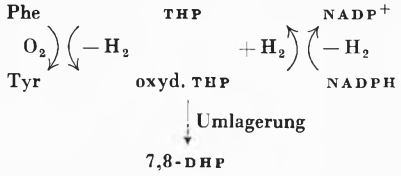
Sitzung vom 12. Dezember 1967

Prof. Dr. M. VISCONTINI (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Tetrahydropterine, Katalysatoren der Phenylalanin-Hydroxylierung*

Die schönen Arbeiten von S. KAUFMAN haben gezeigt, daß das Coenzym eines enzymatischen Hydroxylierungssystems ein Tetrahydropterin ist. Dieses System funktioniert ziemlich kompliziert durch mehrere Zwischenstufen: Bildung eines oxydierten Tetrahydropterins (oxyd. THP), eines 7,8-Dihydropterins (7,8-DHP), und zwar in Gegenwart des Redox-Coenzyms:

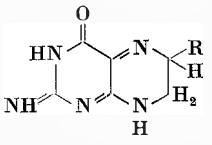


Wir skizzieren den Mechanismus der enzymatischen Phenylalanin-Hydroxylierung in Tyrosin nach folgendem Schema:



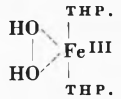
Da sich unser Laboratorium seit mehr als zehn Jahren in der Chemie der synthetischen und natürlichen hydrierten Pterine spezialisiert hat, war es für uns nicht zu schwierig, den Ablauf dieser Hydroxylierung zu studieren.

Unser erstes Ziel war die Herstellung reiner Tetrahydropterine, um das chemische Verhalten dieser besonders unbeständigen Produkte beobachten zu können. Es gelang uns, zu zeigen, daß die Tetrahydropterine unter physiologischen Bedingungen (*p*H 6,8, Gegenwart von Luftsauerstoff) zu 7,8-Dihydropterinen oxydiert werden. Als Zwischenprodukt wird ein sehr unbeständiges chinoidisches Dihydropterin gebildet:



Seit der Arbeit von v. PHILIPSBORN über die Struktur des Erythropterins hatten wir die Existenz solcher chinoidischen Dihydropterine immer vermutet (3. Internationales Symposium über Pterine, Stuttgart 1962). Das UV-Spektrum des chinoiden Dihydropterins gleicht demjenigen des «oxydierten Tetrahydropterins» von KAUFMAN.

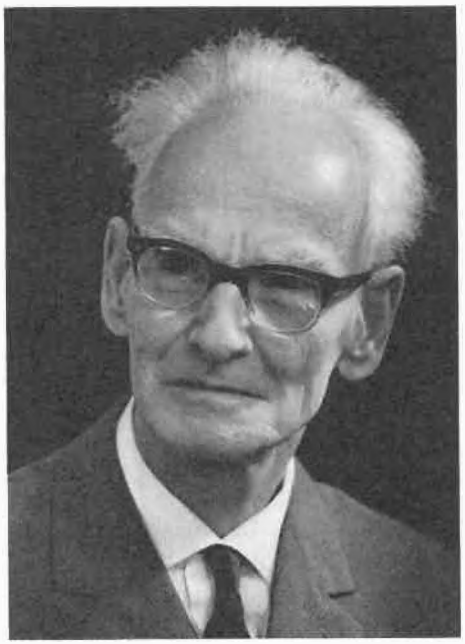
Nachdem wir gezeigt haben, daß unter physiologischen Bedingungen Phenylalanin und Tryptophan in Gegenwart von Tetrahydropterinen und Eisen(III) hydroxyliert werden können (Ausbeute: 3 bis 5%), haben wir bewiesen, daß Eisen(III) für die Reaktion unentbehrlich ist. In der Tat nimmt Eisen(III) ein Elektron vom Tetrahydropterin an, welches in ein Radikalkation umgewandelt wird. Anschließend lagert das so gebildete Eisen(II) ein O_2-Molekül an und übermittelt ihm das Tetrahydropterin-Elektron; ein Proton des Radikalkations wird dann dem negativen Sauerstoff übertragen. Die Übertragung eines neuen Elektrons und Protons eines zweiten Tetrahydropterin-Moleküls zum O_2-Molekül führt zu einem Komplex, bestehend aus THP-Radikalen, Fe^{III} und Wasserstoffperoxyd, der aromatische Substanzen hydroxylieren kann:



Von diesen Ergebnissen ausgehend, haben wir einen Mechanismus der enzymatischen Hydroxylierung vorgeschlagen. Dieser Mechanismus wird demnächst, Anfang 1968, in *Fortschritte der chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Heidelberg, erscheinen. Wir besprechen ihn im Laufe unseres Vortrags.

Autoreferat

Chronique Chronik Cronaca



Le Professeur Louis Chardonnens
à l'occasion de son 70e anniversaire

Le Professeur Louis Chardonnens fête le 11 janvier son 70e anniversaire. Tous ses collègues, tous ses amis et tous ses élèves lui rendent hommage, lui expriment leur estime et leur reconnaissance, lui présentent leurs vœux les plus cordiaux.

Louis Chardonnens est né le 11 janvier 1898 à Fribourg. Après avoir obtenu en 1917 le baccalauréat latin-grec au Collège St-Michel de sa ville natale, il s'inscrit à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg, où il ouvre largement son horizon s'intéressant à de nombreuses disciplines, des mathématiques à la physique, de la minéralogie à la botanique, mais arrêtant de suite ses préférences à la chimie. Son goût pour l'enseignement s'y manifeste aussitôt et de 1920 à 1927 il enseigne les mathématiques au Collège, faisant preuve des qualités qui sont restées caractéristiques de son enseignement jusqu'à aujourd'hui: le souci de la clarté et de la précision. En même temps il prépare sa thèse de doctorat en chimie organique sous la direction du Professeur H. DE DIESBACH et en 1927 est promu docteur ès sciences avec une thèse intitulée *Contribution à l'étude de la dinaphthanthracène-diquinone et de ses dérivés*. Que va faire maintenant le jeune docteur en chimie? Il se sent appelé à l'enseignement, mais la perspective d'une carrière académique n'était soutenue à l'époque ni par la Fondation pour bourses de chimie ni par le Fonds national suisse pour la recherche scientifique, qui viennent aujourd'hui largement au secours des jeunes chercheurs qui veulent se préparer à la carrière académique. Les prévisions pour l'avenir étaient à l'époque très sombres: pendant de longues années un maigre traitement d'assistant. Louis Chardonnens n'hésite pas longtemps: il va courir le risque des privations, il renoncera longtemps à la joie d'avoir un foyer, mais il se vouera à l'enseignement universitaire.

Cette dure période de renoncement durera onze ans. Ses premières recherches vont à la chimie organique, mais bientôt son amour des mathématiques et de la physique et sa prédilection pour tout ce qui est mesure exacte vont le diriger vers la chimie physique, d'autant plus qu'à Fribourg la chaîre de cette discipline est restée vacante depuis le départ du Professeur ESTREICHER en 1919. En 1927 il part donc pour Munich pour s'initier à l'enseignement théorique et pratique de la chimie physique sous la direction du Professeur FAJANS. Après son retour il sacrifiera de longues années à équiper par de maigres finances

un laboratoire de chimie physique, à mettre au point jusque dans les moindres détails une longue liste d'exercices pour les étudiants, pour introduire un enseignement de qualité de cette branche si exigeante. En 1933 il est chargé officiellement du cours de chimie physique qu'il avait donné dès 1928 d'une manière officieuse, en 1934 il est nommé professeur extraordinaire, en 1939 professeur ordinaire de chimie physique et de chimie analytique. Dès 1955 il assure l'enseignement de la chimie générale et minérale et apporte à cet enseignement les habitudes de précision du physicochimiste. Tout son enseignement est caractérisé par ce souci de précision, chacun de ses cours est préparé avec un soin scrupuleux; il est impossible d'imaginer qu'une expérience de son cours de chimie puisse ne pas réussir.

Ces mêmes qualités caractérisent sa recherche qui s'est portée sur quelques problèmes de chimie physique, mais a surtout été dirigée vers la chimie organique. Les 35 publications parues jusqu'à aujourd'hui et les cinquante thèses qu'il a dirigées portent surtout sur trois thèmes: d'une part l'étude de la réactivité du groupe méthyle dans les composés aromatiques en fonction d'autres substituants (acyles, benzène-azo, benzène-sulfonyle, phényle, styryle etc.) par son comportement vis-à-vis des aldéhydes et des nitroso-dérivés; d'autre part l'étude de l'influence de ces mêmes substituants sur l'acidité des acides benzoïques *p*-substitués, sur la cinétique de la réaction de Hertel et sur celle de la décarbonylation des acides benzoyl-formiques *p*-substitués; et finalement l'étude de synthèses d'hydrocarbures de la série des fluorènes et des indénofluorènes commencée en enchaînement avec la réactivité du groupe méthyle mais visant bientôt l'étude systématique des propriétés physiques et physiologiques (cancérigènes) de ce groupe d'hydrocarbures. Dans tous ses travaux et dans toutes ses publications on retrouve le même souci de la précision, de la connaissance sûre et approfondie de réactions parfois connues depuis longtemps, mais dont l'application à de nouvelles synthèses exige des modalités nouvelles qu'il s'agit de constamment perfectionner.

Louis Chardonnens est un maître de la rédaction claire et concise. Son amour des lettres ne l'a jamais abandonné depuis qu'il a porté dans sa jeunesse le béret des Belles-lettres. Ainsi ses conseils sont souvent sollicités et il devient depuis 1958 membre du Comité de rédaction de *Chimia* et depuis 1964 membre du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

Il est aussi un homme de bon conseil, dont la sagesse et la prudence sont toujours plus appréciées. Ainsi fut-il appelé à revêtir en 1950/52 la charge de Recteur de l'Université et celle de Président de la Société suisse de chimie, en 1955–57 celle de Président de la Société fribourgeoise des sciences naturelles. Il a été de 1958 à 1962 membre de la Commission pour la science atomique du Fonds national suisse de la recherche scientifique. De 1960 à 1964 membre du Conseil de la Fondation nationale pour le développement de l'économie nationale suisse au moyen de la recherche scientifique; il est membre depuis 1959 du Conseil de la Fondation pour bourses de chimie et depuis 1967 son vice-président.

On peut dire de Louis Chardonnens qu'il est le sens du devoir personnifié. Tout au long de sa carrière il se sacrifie entièrement à l'intérêt de ses étudiants, il suit de près leurs études, il contrôle leurs progrès par de nombreux examens privés que les étudiants estiment et craignent à la fois, il prépare soigneusement chaque cours, chaque séance de commission, il n'envoie ses manuscrits à la rédaction des *Helvetica Chimica Acta* que quand il juge son texte aussi parfait que possible après avoir contrôlé lui-même tous les détails jusqu'à chaque point de fusion; jamais il ne laissera tomber un de ses cours sans une raison grave.

Le Professeur Chardonnens est aussi un homme de profonde culture: à côté de ses activités scientifiques, les arts, la musique, l'histoire et surtout la littérature ont toujours retenu son vif intérêt. D'une parfaite courtoisie il jouit de la sympathie la plus large et bien qu'il aime vivre retiré, tout dédié au travail et à l'intimité de son foyer et de ses amis, son apparition en société est signée par son entre-gens courtois et distingué. Le Professeur Chardonnens va continuer encore quelques temps son activité officielle. Ses amis lui expriment le vœu qu'il jouisse encore longtemps d'une bonne santé pour terminer ses travaux et pour publier les nombreux résultats qui ne sont déposés pour l'instant que dans les thèses de ses élèves. Ceux-ci et tous ses collègues et amis lui souhaitent des années douces et lumineuses.

E. Giovannini

Ehrungen

Ehrendoktorat. Prof. Dr. T. Reichstein, Basel, erhielt von der Universität Abidjan (Elfenbeinküste) Titel und Würde eines Ehrendoktors. Es ist das erste Ehrendoktorat, das die 1963 gegründete Universität verliehen hat.

Viganello-Preis. Der Viganello-Preis für Krebs- und Kreislaufforschung im Betrage von 20000 Franken wurde 1967 zum zweitenmal verliehen, und zwar Prof. Dr. H. Isliker, Direktor des Biochemischen Instituts der Universität Lausanne und des «Centre anticancéreux romand», für seine wissenschaftlichen Arbeiten auf den Gebieten der Krebsforschung, der Immunologie und der Proteinchemie.

Dechema-Preis. Der Dechema-Preis 1966 der Max-Buchner-Forschungsstiftung in der Höhe von 10000 DM wurde Dozent Dr.-Ing. E. D. Gilles, Technische Hochschule Darmstadt, zuerkannt für seine Arbeiten über das dynamische Verhalten und die Regelung chemischer Reaktoren. In diesen Arbeiten kommt die Verbindung zwischen technischer Chemie und Regelungstechnik in vorbildlicher Weise zum Ausdruck.

Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preis. Der Engländer Professor Morgan, London, und sein deutscher Kollege Professor H. Westphal, Freiburg im Breisgau, sind für ihre Verdienste auf dem Gebiet der Immunbiologie mit dem Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preis, der höchsten medizinischen Auszeichnung in der Bundesrepublik Deutschland, im Betrage von 100000 DM, ausgezeichnet worden.

Heinz-Karger-Preis. Der Heinz-Karger-Preis, der zur Erinnerung an den Basler Verleger jährlich für eine hervorragende wissenschaftliche Arbeit verliehen wird, ist für das Jahr 1967 zu gleichen Teilen A. M. Palomo und R. Scherrer, Laboratoire de microscopie électronique in Villejuif (Frankreich), zugesprochen worden für ihre Arbeiten zum Thema «Morphologische Untersuchungen über Virussynthese».

Heinrich-Wieland-Preis. Dieser Preis wurde je zur Hälfte Dr. B. Frosch und Dr. W. Wagener, beide Privatdozenten für innere Medizin an der Universität Heidelberg, verliehen. Die beiden Wissenschafter erhielten den mit 10000 DM dotierten Preis für ihre wissenschaftliche Arbeit über Analyse und klinische Bedeutung von Gallensäuren.

Universität Lausanne. Der Chef des biochemischen Laboratoriums der medizinischen Klinik des Lausanner Kantonsspitals, Dr. J.-P. Felber, seit 1966 Privatdozent an der Medizinischen Fakultät, ist zum Assistenzprofessor ernannt worden.

Eidgenössische Technische Hochschule. Zum Vorstand der Abteilung für Chemie ist auf den 1. Oktober 1967 Professor Hans Primas gewählt worden. – Dr. Antoni Bukowiecki wurde zum ordentlichen Professor für Ingenieur-Chemie ernannt.

† *Eduard Jaag.* Am 14. Dezember 1967 starb in Biel im Alter von 67 Jahren Dr. Eduard Jaag, Chefchemiker der Seifenfabrik Gebrüder Schnyder & Co. AG. Dr. Jaag galt als ein Pionier auf dem Gebiete der Waschmittelchemie. Er war von Beginn der *Chimia* an (1947) bis zu seinem Tode Mitglied der Redaktionskommission.

† *Casimir Funk.* Dr. Casimir Funk, der 1912/13 die Bezeichnung «Vitamin» prägte, ist im Alter von 83 Jahren in Albany (USA) gestorben. Er hatte sich durch Arbeiten auf dem Gebiet der Zuckerkrankheit, der Hormone und des Krebses international einen Namen gemacht.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 25. Januar: Doz. Dr. J. SAUER (Chemisches Laboratorium der Universität München), Über das intermediäre Auftreten relativer Zwischenstufen bei der Thermolyse und Photolyse einiger Heterozyklen. – 1. Februar: Prof. Dr. H. RUSCHIG (Forschungsleiter der Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main), Zwölf Jahre orale Antidiabetika. – 15. Februar: PD Dr. G. SCHRÖDER (Institut für organische Chemie der TH Karlsruhe), Neuere Untersuchungen über Annulene.

Berner Chemische Gesellschaft, 2. Februar: Dr. R. GIOVANOLI (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), Untersuchungen an Fragmenten von römischen Wandmalereien. – 16. Februar: Prof. Dr. A. TISSIÈRES (Institut de Biologie Moléculaire, Université de Genève), Ribosomal Proteins from *E. Coli* (jeweils 17.15 Uhr im Institut für organische Chemie).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 30. Januar: Prof. Dr. O. JEGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Neuere photochemische Reaktionen. – 6. Februar: Dr. G. BERTHIER (Laboratoire de chimie quantique, Institut de biologie physico-chimique, Université de Paris), Problèmes d'interaction σ–π dans les molécules non-saturées. – 20. Februar: Prof. Dr. TH. KRUCK (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln), Über das komplexchemische Verhalten des Trifluorphosphins.

Chemische Gesellschaft Zürich. 31. Januar: Prof. Dr. E. L. ELIEL (University of Notre-Dame, Indiana, USA), Konformationsanalyse – Methodik und Resultate. – 7. Februar: Dr. G. BERTHIER (Institut de chimie quantique, Université de Paris), Quelques problèmes d'interaction σ–π dans les molécules non-saturées. – 21. Februar: Prof. Dr. TH. KRUCK (Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln), Über das komplexchemische Verhalten des Trifluorphosphins.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne. 24 janvier: Doz. Dr. J. SAUER (Institut de chimie organique de l'Université de Munich), Über das intermediäre Auftreten reaktiver Zwischenstufen bei der Thermolyse und Photolyse einiger Heterozyklen. – 31 janvier: Professeur DAVID GINSBERG (Technion, Department of Chemistry, Haifa), Thema noch nicht bekannt. – 21 février: Prof. Dr. E. ELIEL (Université de Notre Dame, Indiana, USA), Conformational Analysis in Heterocyclic Systems.

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 25. Januar: PD Dr. W. LUKOSZ (Institut für Theoretische Physik der TH Braunschweig), Optische Systeme mit einem die klassischen Grenzen überschreitenden Auflösungsvermögen. – 8. Februar: E. A. FREI, dipl. Ing.-Chem. (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Das Redoxverhalten des latenten Bildes an Silberhalogenidschichten (jeweils 17.15 Uhr im Photographischen Institut der ETH, Hörsaal 22 f).

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, *Zürich.* 1. Februar: Dr. H. WESSLAU (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen), Über Latexkristalle, Viruskristalle und das Opalproblem (um 16.30 Uhr im Hörsaal D 45, Chemiegebäude der ETH).

2. Schweizerisches Treffen für Chemie. Der Themenkreis des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie, das im Rahmen der ILMAC 68 vom 9. bis 12. September 1968 in Basel stattfindet (*Chimia 21*, 511), umfaßt eine Anzahl aktueller Probleme. Das Hauptthema der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik bezieht sich auf die Anwendung von Digitalrechnern zur Optimierung von Prozessen der Verfahrenstechnik. Ganz ähnliche Probleme wird auch die Vereinigung diplomierter Chemiker HTL zur Diskussion stellen. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie wird einen Vortrag über den Einsatz von Radioisotopen beim Studium und der Überwachung chemischer Prozesse veranstalten. Die weiteren Vorträge dieser Vereinigung befassen sich mit neueren Tendenzen zur Radioaktivitätsmessung (Szintillatoren, Halbleiterdetektoren). Die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft hat zum Thema ihrer Vorträge die Qualitätsprüfung gewählt. Bei der Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker stehen Referate über vielversprechende methodische Neuentwicklungen im Vordergrund. Die erstmals mitwirkende Eidgenössische Kommission für Lufthygiene sieht ein Programm vor, das Vorträge über die Ursachen, Auswirkungen und Verhütungsmaßnahmen der industriellen Luftverunreinigung umfaßt. Der Schweizerische Chemiker-Verband plant ein Programm mit Beiträgen über neuere Methoden der multiplikativen Trennung.

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1968. 1. bis 3. April in Bad Nauheim: Tagung der Fachgruppe «Kunststoffe und Kautschuk» über «Chemische Umsetzungen an Hochpolymeren». – 7. bis 11. April auf Schloß Elmau/Mittenwald: EUCHEM-Konferenz über «Probleme der Nichtstöchiometrie» (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 8. bis 10. April in Bristol (England): Symposium der Arbeitsgruppe Lebensmittel in der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, in Zusammenarbeit mit dem Food Engineering Panel der Society of Chemical Industry, London, über «Lebensmittel – Neuzeitliche Entwicklung in der Lebensmittelkonservierung». – April oder Mai in Lindau (Bodensee): Tagung der Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» über «Präparative Radiochemie». – 29. April bis 2. Mai in München: Tagung «Biochemische Analytik», in Verbindung mit der Ausstellung «Analytica 1968». – 13. bis 17. Mai in Schloß Elmau/Mittenwald: 2. Internationale Hochdruckkonferenz (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 21. und 22. Mai in Bad Ems: Tagung der Fachgruppe «Wasserchemie». – Zwei Tage in der Woche vom 4. bis 11. September im Deutschen Museum, München: Tagung der Fachgruppe «Geschichte der Chemie». – 8. bis 11. September in Karslruhe: IUPAC-Symposium über «Valenzisomerisation». – 9. bis 13. September auf der Insel Helgoland: EUCHEM-Konferenz über «Nicht-Häm-Metall-Proteide» (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – In der Woche vom 16. bis 20. September in Kiel: Tagung der Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» gemeinsam mit den dänischen Kollegen über «Neuzeitliche Lebensmittelanalytik». – 23. bis 25. September in Wiesbaden: Tagung der Fachgruppe «Halbleiterchemie» gemeinsam mit der Fachgruppe «Analytische Chemie» über «Analytische Probleme der Darstellung und Untersuchung von Halbleitern». – 3. und 4. Oktober in Lindau (Bodensee): Tagung der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» über Auswirkungen von Stromverbilligungen auf die Elektrochemie». – 8. Oktober in Heidelberg: Chemietag der Gesellschaft Deutscher Chemiker anläßlich der 105. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte. – In der Woche vom 21. bis 25. Oktober in Wien: Gemeinsame Tagung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker, der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie und der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker über «Automation in der Analyse». – Herbst: in Meinberg: Tagung der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente» mit dem Hauptthema «Makromolekulare Grundlagen auf dem Anstrichgebiet». – Unterlagen über diese Veranstaltungen können nach Erscheinen auf Anforderung von der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main, zur Verfügung gestellt werden.

1. Europäisches Symposium «Die Anwendung von Rechenautomaten zur Steuerung von Chemie-Anlagen». Dieses Symposium wird veranstaltet von der Arbeitsgruppe «Anwendung elektronischer Rechenautomaten in der chemischen Technik» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in Zusammenarbeit mit der Dechema, die die organisatorische Vorbereitung übernommen hat. Es ist gleichzeitig die 80. Veranstaltung der Föderation und findet am 5. und 6. März 1968 in Schloß Tutzing am Starnberger See (München) statt. Wegen der begrenzten Teilnehmerzahl ist eine frühzeitige Anmeldung empfehlenswert. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an die Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main.

ROKA 1968. In den Utrechter Messehallen findet vom 1. bis 5. April 1968 die Internationale Nahrungsmittelmesse ROKA statt.

Interfinish 68. In Hannover findet vom 5. bis 9. Mai 1968 die Interfinish 68, 7. Internationale Tagung für Oberflächentechnik der Metalle und 36. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, statt. Auskunft erteilt die Deutsche Messe- und Ausstellungs-AG, Abteilung Vb/Tagungsbüro, D-3 Hannover, Messegelände.

International Mechanical Handling Exhibition. Diese, alle zwei Jahre stattfindende Ausstellung wird vom 14. bis 24. Mai 1968 in Earls Court, London, durchgeführt. Näheres ist zu erfahren durch Iliffe Exhibition Ltd., Dorset House, Stamford Street, London, S. E. 1 (England).

1. Internationale CODATA*-Konferenz.* Das seit 1966 bestehende «Committee on Data for Science and Technology» (CODATA) des «International Council of Scientific Unions» (ICSU) veranstaltet vom 30. Juni bis 5. Juli 1968 in Arnoldshain im Taunus, in der Nähe von Frankfurt am Main, eine erste Konferenz über «Kritische Sichtung numerischer physikalischer und technischer Größen». Den Vorsitz führt Prof. Dr. W. KLEMM, Vizepräsident der CODATA. Die Tagung soll nach Art der EUCHEM-Konferenzen durchgeführt werden. Nähere Auskunft erteil Dr. GUY WADDINGTON, Executive Director, Central Office, CODATA, c/o National Academy of Sciences, 2101 Constitution Avenue, N.W., Washington, D.C. 20418 (USA).

Euromeskor. Die Tschechoslowakische wissenschaftliche Gesellschaft, der Zentralausschuß der Sektion für Maschinenbau und das G.V. Akimov Staatliche Forschungsinstitut für Materialschutz in Prag veranstalten eine Europäische Tagung über die Meßtechnik im Korrosionsschutz. Die Tagung findet vom 1. bis 4. Oktober 1968 in Prag statt und ist gleichzeitig 42. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Die Adresse des Sekretariats lautet: Euromeskor, U měšfanského pivovaru 4, Praha 7 (CSSR). Gleichzeitig mit der Tagung wird eine Ausstellung über Meßtechnik für den Korrosionsschutz durchgeführt.

Jahresbericht 1966 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen hat ihren Jahresbericht 1966, Teile I und II, veröffentlicht. Dieser Bericht enthält Angaben über Symposien und Veranstaltungen, über die Tätigkeit von Arbeitsgruppen und der Mitgliedsvereine auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens. Er enthält weiter Angaben über Autoren, Vortragsthemen und Veröffentlichungen und bildet somit ein umfangreiches Nachschlagewerk in Fragen des Chemie-Ingenieur-Wesens in Europa. Der Bericht ist als Vervielfältigungsdruck in deutscher, englischer und französischer Sprache erschienen und auf Anforderung bei der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Generalsekretariat, c/o Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main 7, erhältlich. Der Unkostenbeitrag ist für Mitglieder 30 DM, für Nichtmitglieder 50 DM.

Neuer Preis für Technikgeschichte. Dr. Ing. RUDOLF KELLERMANN hat einen Preis für Arbeiten auf dem Gebiete der Technikgeschichte in der Höhe von 2000 DM gestiftet, der jährlich, erstmals 1968, vergeben werden soll. Über die Vergabung entscheidet ein vom Beirat der VDI-Hauptgruppe Technikgeschichte des Vereins Deutscher Ingenieure eingesetzter Ausschuß mit Unterstützung von Sachverständigen. Es werden nur Arbeiten in deutscher Sprache und von Nachwuchsautoren berücksichtigt.

Gründung einer europäischen physikalischen Gesellschaft. Die Gründung einer europäischen physikalischen Gesellschaft, deren Mitgliedschaft den Physikern aus allen Ländern Europas offenstehen soll, geht ihrer Realisierung entgegen. Die Gründungsfeierlichkeiten sollen Ende September 1968 im Rahmen einer wissenschaftlichen Tagung in Florenz stattfinden. Das Hauptsekretariat des Gründungsausschusses wird vom Physikinstitut der Universität Genf beherbergt; eine Zweigstelle befindet sich in London. Näheres ist zu erfahren bei Mme L. ETIENNE, secrétariat de l'Ecole de Physique de l'Université de Genève.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1967

Nachdem die Unterteilung des Jahresberichtes in einen Präsidialbericht, einen solchen des Sekretariates und einen dritten der Redaktion der *Chimia* statutarisch nicht festgelegt ist, wurde im Sinne der Vereinfachung für die schriftliche Niederlage ein Zusammenschluß vereinbart und dafür in Aussicht genommen, an der Generalversammlung mündliche Ergänzungen zu machen.

Mit dem Jahre 1967 schließt die vierte Amtsperiode des Vorstandes unter der gleichen Leitung ab. In diesen zwölf Jahren erfolgten wenig Mutationen. Diesmal lehnen fünf Vorstandsmitglieder eine Wiederwahl ab, und es konnten Dispositionen getroffen werden, die auch bald einen Wechsel in der Leitung ermöglichen werden.

Neben den laufenden Geschäften und den Vorbereitungsarbeiten auf die 4. ILMAC 1968 und das damit verbundene 2. Schweizerische Treffen für Chemie lag die Hauptarbeit der betreffenden Organe in der Vorbereitung der Wintertagung, der beiden Symposia und in der Herausgabe der *Chimia.*

Arbeitstagungen

An der mit der 48. Generalversammlung verbundenen Wintertagung am 4. Februar 1967 in Burgdorf wurde das Thema «Probleme der Ernährung» behandelt (siehe *Chimia 21* [1967] 34). Neben den allgemeineren Ausführungen und dem Nestlé-Film *Nourriture des hommes* stieß das Referat über mikrobiologische Eiweißgewinnung auf ganz besonderes Interesse. Die Verfolgung der Literatur beweist, daß im abgelaufenen Jahr auf diesem Gebiet wesentliche Fortschritte gemacht wurden. Eine starke Belastung in verschiedenen Richtungen brachte die Organisation des 3. Internationalen Farbensymposiums, 16. bis 20. Mai 1967 in Interlaken (siehe *Chimia 21* [1967] 103). Obschon die Veranstaltung in dem Sinne ein geschlossenes Symposium war, als nur Geladene teilnehmen konnten, folgten doch gegen 200 in- und ausländische Jünger der Farbenchemie den 10 Haupt- und den 25 Diskussionsvorträgen, die dem Hauptthema «Synthese und Reaktionsmechanismen in

der Farbstoffchemie» untergeordnet waren. Die Basler Farbenfabriken haben einer Reihe von Fachleuten durch finanzielle Unterstützung die Teilnahme am Symposium erleichtert. Studenten, denen ebenfalls ein Beitrag der gleichen Industrie zukam, gewährte der SChV kostenlose Teilnahme am erweiterten Auditorium des letzten Tages des Symposiums. Der wissenschaftliche Erfolg der Veranstaltung wurde hervorgehoben. Er wird seinen Niederschlag in der Ausgabe eines Sonderheftes der *Chimia* finden. Leider war das Wetter durchwegs schlecht, so daß die in Aussicht genommenen Bergfahrten am Wochenende dahinfallen mußten.

Am 7. und 8. September 1967 fand sodann zu Ehren von Prof. Dr. H. HOPFF anläßlich seiner Emeritierung in Brunnen das 4. Symposium über makromolekulare Stoffe statt (siehe *Chimia 21* [1967] 407). 18 Vorträge und Mitteilungen über vernetzte Hochpolymere wurden von gegen 200 Teilnehmern entgegengenommen. Sie werden 1968 laufend in der *Chimia* veröffentlicht werden. Auch hier hatten Studenten freien Zutritt, und die einschlägige Industrie leistete ihnen für Reise und Unterkunft Beiträge.

Chimia

Unser Verband sieht in der Herausgabe der *Chimia* eine seiner besonderen Aufgaben. Die Zeitschrift wird durch namhafte schweizerische Unternehmen finanziell unterstützt. So dürfen wir hoffen, daß mit dem Zeitschriftenfonds zusammen das Erscheinen der Monatsschrift auch in der Zukunft gesichert und ein sinnvoller Ausbau möglich sein wird.

Einige statistische Angaben dürften interessieren: Gesamtumfang (Seiten) 1967 604 (1966: 454). Zahl der Artikel total 94 (76), Übersichtsarbeiten 57 (31), Kurze Mitteilungen 37 (45), in deutscher Sprache 65 (54), in französischer Sprache 12 (10), in englischer Sprache 17 (12), ausländische Autoren 37 (29), Autoreferate von Einzelvorträgen 32 (32), Buchbesprechungen 150 (171). Tagungsberichte mit Autoreferaten: Schweizerische Chemische Gesellschaft (1 Tagung); Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Gemeinschaftstagung Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen und Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten.

2 Hefte des 21. Jahrgangs verdienen besondere Erwähnung: das Februarheft, in dem Mitarbeiter und Freunde unserem Mitgliede Prof. Dr. H. HOPFF zu seiner Emeritierung Arbeiten widmeten, und das Juliheft, das den besonderen Titel «Professor Dr. AUGUST GUYER zum 70. Geburtstag und zu Emeritierung» trug.

Auswärtiges

Der große Anlaß des Jahres war die vom 21. bis 29. Juni 1967 stattgefundene 15. Achema in Frankfurt, verbunden mit dem Europäischen Treffen für Chemische Technik. In dieser Zeit hielten die Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion ihre sogenannten Vollversammlungen ab. Über die bedeutende Aktivität dieser Institutionen mit ihren Arbeitsgruppen geben ihre Tätigkeitsberichte Auskunft. – Das Schweizerische Komitee für Chemie erledigte seine Geschäfte, vornehmlich die Beziehungen zur IUPAC betreffend, in einer Sitzung. – An der Veranstaltung der Gesellschaft Deutscher Chemiker «100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft» vom 18. bis 23. September 1967 in Berlin nahm ein Vertreter des SChV als Ehrengast teil. In gleicher Weise konnte er dem SANDOZ-Symposium vom 16. Oktober 1967 folgen, das dieses Unternehmen in festlicher Form aus Anlaß des 50jährigen Bestehens seines Pharma-Departementes durchführte.

Nachwuchsförderung und Arbeitsmarktlage

Im Bestreben, den Chemikernachwuchs zu fördern, versuchen wir immer wieder, junge Leute für die Tätigkeit unseres Verbandes zu interessieren und sie zur Teilnahme an unseren Veranstaltungen einzuladen. Die Schrift *Der Hochschulchemiker* (schon in zweiter Auflage erschienen), dafür bestimmt, vornehmlich den Gymnasiasten über das Chemiestudium aufzuklären und wenn möglich dafür zu begeistern, hat sehr gute Aufnahme gefunden. Eine französische Ausgabe ist in Vorbereitung.

Die Arbeitsmarktlage dürfte im wesentlichen unverändert sein. Einen Hinweis auf den anhaltenden Chemikermangel in der Schweiz gibt u. a. die auf Veranlassung des SChV seit dem Jahre 1961 vom Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit jährlich bekanntgegebene Statistik über die erstmals zum Stellenantritt in der Schweiz an ausländische Hochschulchemiker erteilten Aufenthaltsbewilligungen. Darnach haben allein in den Jahren 1961 bis 1966 (für 1967 liegen die Zahlen noch nicht vor) insgesamt 1512 ausländische Hochschulchemiker die Einreisebewilligung zur Arbeitsaufnahme in der Schweiz erhalten, im Durchschnitt dieser sechs Jahre also jährlich 252.

Ohne Zweifel ist der Bedarf an Chemikern in Wissenschaft und Technik nicht rückläufig. Um so mehr ist die Tatsache erstaunlich, daß seit einigen Jahren ein zunehmender Rückgang der Neueintritte z. B. an den drei großen Ingenieurabteilungen der ETH (Schulratspräsident Dr. J. BURCKHARDT im ETH-*Bulletin*) zu verzeichnen ist.

Unsere verstorbenen Mitglieder

Wir ehren hier die Mitglieder, die wir im Berichtsjahr durch den Tod verloren haben:

WALTER BERLI, dipl. Chem., Belp
Dr. EDUARD JAAG, Biel
ERNST MÖCKLI, dipl. Chem., Köniz
Dr. ALEX PEDOLIN, Arlesheim
Dr. SAMUEL WILD, Basel

Besonders dankbar gedenken wie dabei der Tätigkeit Dr. EDUARD JAAGS in der Redaktionskommission der *Chimia*.

Schluß

Ein arbeitsreiches Jahr liegt hinter uns. In allen Institutionen unseres Verbandes wurde große und gewissenhafte Arbeit geleistet. Dafür soll jeder unserer Anerkennung und unseres Dankes gewiß sein. *Lüthi*

Neue Mitglieder

Aßhoff Kurt, stud. chem., Hegifeldstraße 74, 8404 Winterthur
Baumeister Peter, stud. chem., Länggaßstraße 29, 3012 Bern
Burkhalter Arthur, stud. chem., 3205 Gümmenen
Ernst Kurt, stud. chem., Magdenstraße 53, 4058 Basel
Gabler Rudolf, Dr., Bergstraße 9, 8142 Uitikon-Waldegg
Geiser Fritz, stud. chem., Biembachstraße, 3415 Hasle-Rüegsau
Gentinetta René, stud. chem., Federweg 21, 3008 Bern
Gerber Ulrich-Christian, stud. chem., Kanalweg 10, 3550 Langnau
Heierli Walter, stud. chem., Frommgutweg 2, 3400 Burgdorf
von Hoff Ulrich, dipl. Chemiker, Beckhammer 14, 8057 Zürich
Kaufmann Joseph, stud. chem., Waldegg, 6242 Wauwil
Kobel Hansruedi, stud. chem., Rosenweg 4, 3303 Jegenstorf
Lavanchy André, stud. chem., Jungfraustraße 21, 3600 Thun
Marti Hans, stud. chem., Felseggstraße 25, 3400 Burgdorf
Müller Roman, stud. chem., Pestalozzistraße 25, 3400 Burgdorf
Oberli Erich, stud. chem., Waldheimstraße 22, 3012 Bern
Widmer Fredy, stud. chem., Hofgutweg 17, 3400 Burgdorf
Wirz Bernhard, stud. chem., Muttenzerstraße 39, 4127 Birsfelden

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

Samstag, den 27. Januar 1968, in Schwerzenbach (bei Zürich)

Wintertagung

Vortragssaal im Steinbrunnenschulhaus, Schwerzenbach

Thema: **Ziele und Möglichkeiten eines modernen Forschungszentrums am Beispiel der INRESCOR AG, Schwerzenbach**

10.00 Uhr: Begrüßung
Dir. Dr. R. PFEIFFER: *Orientierung über die* INRESCOR
PD Dr. J. HOIGNÉ: *Anwendung der Strahlungschemie*
Dr. H. WILD: *Einsatz radioaktiver Isotope in der Industrie*

Diskussion

12.30 Uhr: Mittagessen im Restaurant «Bowling Center» (Fr. 9.– inkl. Service)
14.00 Uhr: Besichtigung der Laboratorien der INRESCOR

Generalversammlung 1968

15.30 Uhr: in der INRESCOR-Kantine

Traktanden:
1. Protokoll der Generalversammlung 1967 (siehe *Chimia 21* [1967] 406)
2. Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1967 (siehe *Chimia 22* [1968] 55)
3. Rechnungsablage
4. Budget und Jahresbeitrag 1968
5. Statutarische Wahlen
6. ILMAC 1968 und 2. Schweizerisches Treffen für Chemie
7. Verschiedenes

Unsere Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung. Die Anmeldungen sind bis spätestens am 20. Januar 1968 abzusenden. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telephon (051) 32 90 69, melden.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Oktober 1967, kumulativ für Januar–Oktober 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Okt. 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Okt. 1967	Okt. 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Okt. 1966
Maschinen und Apparate	312 928	21,9	2 715 758	290 083	21,8	2 567 610
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	79 673	5,6	712 304	70 357	5,3	656 999
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	55 672	3,9	517 218	57 322	4,3	489 274
Diverse Fahrzeuge	12 126	0,9	79 881	9 097	0,7	79 283
Diverse Metalle	85 772	6,0	732 241	74 976	5,6	734 910
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	53 257	3,7	433 171	55 353	4,2	422 365
Uhren	216 283	15,1	1 731 833	216 231	16,2	1 614 271
Chemische Erzeugnisse	**265 544**	**18,6**	**2 551 671**	**244 363**	**18,4**	**2 364 089**
Textilien*	131 371	9,2	1 139 165	128 016	9,6	1 142 000
Erzeugnisse übriger Industrien	215 525	15,1	1 653 737	185 077	13,9	1 499 071
Total	1 428 151	100,0	12 266 979	1 330 875	100,0	11 569 872

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 7,3 % + 6,0 %
* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Okt. 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Okt. 1967	Okt. 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Okt. 1966
Maschinen und Apparate	148 295	9,7	1 489 411	146 382	9,9	1 481 153
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	85 662	5,6	721 596	74 159	5,0	660 968
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 188	2,0	313 841	30 627	2,1	330 458
Diverse Fahrzeuge	112 058	7,3	1 228 899	105 064	7,1	1 241 014
Diverse Metalle	181 801	11,9	1 613 366	171 985	11,7	1 630 429
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	50 431	3,3	543 872	62 388	4,2	514 133
Uhren	8 832	0,6	82 975	8 534	0,6	70 822
Chemische Erzeugnisse	**169 005**	**11,1**	**1 637 431**	**159 043**	**10,8**	**1 475 763**
Textilien*	143 920	9,4	1 436 361	142 581	9,7	1 278 584
Erzeugnisse übriger Industrien	598 247	39,1	5 683 127	574 180	38,9	5 333 329
Total	1 529 439	100,0	14 750 879	1 474 943	100,0	14 016 653
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 3,7 %		+ 5,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1967, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1967	Total Jan.-Okt. 1967	Oktober 1966	Total Jan.-Okt. 1966	Oktober 1967	Total Jan.-Okt. 1967	Oktober 1966	Total Jan.-Okt. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4391	39639	4262	37929	16010	154672	17855	149308
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	86368	852567	75258	720271	50000	528627	46095	449337
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	56404	544143	56263	524326	12849	102653	8918	87618
Düngemittel	*31a*	79	2155	462	3876	2779	40326	2804	38754
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	67108	555434	57758	570107	12824	120251	13141	110844
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	11151	119879	11001	99447	7307	63979	5897	57552
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5793	55425	6169	57214	4356	42813	3882	38182
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	677	6636	678	6238	1833	16046	1740	16392
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	231	3885	285	2511	357	4474	471	3618
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	51	447	41	353	489	5753	459	5594
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	13468	181863	13611	174040	10745	92333	10308	96636
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	15226	149128	14908	131867	31176	292072	29220	262401
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	4597	40470	3667	35910	18280	173432	18253	159527
Total		265544	2551671	244363	2364089	169005	1637431	159043	1475763
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 8,7 %	+ 7,9 %			+ 6,3 %	+ 10,9 %		

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.

Iran

Nach einem Rundschreiben der Zentralbank vom 16. September 1967 können Deviseneinnahmen – außer solchen aus Exporten – bei den Handelsbanken deponiert werden. Diese können laufende Devisenkonten eröffnen. Überweisungen auf diese Konten sowie Transfers von diesen Konten ins Ausland bedürfen keiner Bewilligung der Zentralbank.

Uruguay

Im Rahmen der neuen Wirtschaftsmaßnahmen hat die Regierung die Einfuhr mehrerer Warenarten freigegeben, so u. a. für Röntgenfilme, medizinische Grundstoffe und Chemikalien wie Öle, Aniline usw., Pharmazeutika, Drogen, Impfstoffe, Phosphate, Grundstoffe für Schädlingsbekämpfungsmittel und Nitrate.

Ghana

Mangels Devisen können Einfuhren im Rahmen der Open General Licence nicht mehr genehmigt werden. Dagegen können die registrierten Importeure Anträge stellen für die Einfuhr von Explosivstoffen, pyrotechnischen Erzeugnissen, Seifen und anderen Waschmitteln, Parfüme, Aromen, ätherischen Ölen und Chemikalien.

Sudan

Vom Oktober 1967 bis einschließlich März 1968 können sudanesische Importeure Einfuhrlizenzanträge einreichen, ohne einen Stichtag beachten zu müssen, wenn sie ihren Bedarf für die nächsten sechs Monate sicherstellen wollen. Lizenzen werden jedoch nur im Rahmen der für die einzelnen Warengruppen festgelegten Mengen erteilt.

Irak

Es wurde eine Liste von Waren bekanntgegeben, für die voraussichtlich Einfuhrlizenzen erteilt werden, so u. a. für Pharmazeutika und medizinische Apparate.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

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. – Es handelt sich bei diesem Buch um die zweite Ausgabe des 1963 erschienenen ersten Werkes über die kombinierte Anwendung der IR-, NMR-, UV- und Massenspektrometrie. Das Buch hat sich rasch mit großem Erfolg in Hochschulen eingeführt. Seither sind zahlreiche Werke (WILLIAMS und FLEMING; DYER; MATHIESON; BAKER, CAIRNS, EGLINTON und PRESTON, usw.) auf diesem Gebiet erschienen. Das Buch besteht aus acht Kapiteln, von denen vier der Beschreibung der einzelnen spektroskopischen Methoden gewidmet sind. Diese vier Kapitel wurden um 64 Seiten erweitert und gegenüber der ersten Ausgabe weitgehend umgebaut. Im Kapitel über die Massenspektroskopie haben die Autoren auf die Beschreibung und Darstellung eines «time of flight»-Massenspektrometers verzichtet. Der Grund dafür ist sehr wahrscheinlich die vorherrschende Rolle, die die Geräte mit magnetischer Ablenkung spielen. Die Zuverlässigkeit der Isotopenintensitäten in Molekülionen für die Abschätzung der Elementarzusammensetzung scheint etwas zu optimistisch dargestellt zu sein. Das Kapitel über Infrarotspektroskopie wurde mit 41 Spektren aus dem Sadtler-Katalog versehen, die repräsentativ für die verschiedenen Verbindungsklassen sind. Leider ist die Wiedergabe dieser IR-Spektren sehr schlecht, so daß sehr oft die Formel der Verbindung nicht lesbar ist. Der Abschnitt über Kernresonanzspektroskopie wurde ziemlich stark erweitert. Leider ist der folgende Satz immer noch vorhanden: «A high resolution nuclear magnetic resonance spectrometer is commercially available from only one source in this country, Varian Associates, Palo Alto, California.» Kernresonanzspektrometer der Firmen Perkin-Elmer, Hitachi Perkin-Elmer, Jeol und Spectrospin sind überhaupt nicht erwähnt, obwohl sie in den Vereinigten Staaten käuflich sind. Zudem wird nur die Protonenresonanz behandelt. Das Kapitel enthält erweiterte Tabellen, die für die Interpretation der Spektren sehr wertvoll sind. Der zweite Teil des Buches besteht aus 51 kombinierten Aufgaben. Elf davon sind vollkommen neu, mit Kernresonanzspektren, die bei 100 MHz aufgenommen worden sind. Auch ein – leider nur ein – Entkopplungsexperiment wurde eingeschlossen. Außer den letzten elf Beispielen sind sämtliche Spektren sehr gut wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß die Massenspektren jetzt als Linienspektren vorgelegt werden und nicht mehr als Tabellen wie in der ersten Ausgabe, was die Übersichtlichkeit verbessert. Nach Meinung des Referenten ist dieses Buch immer noch das beste Werk zur Einführung in die kombinierte Anwendung der vier spektroskopischen Methoden und kann wärmstens empfohlen werden.

C. Pascual

Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Von H.L. SCHLÄFER und G. GLIEMAN. XIV+522 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 59,–. – Gegenüber andern Werken über die Ligandenfeldtheorie bringt das vorliegende Buch im ersten Teil eine umfassende Darstellung und Interpretation der experimentellen Aspekte. Der Hauptakzent dieses ersten Teiles liegt auf der Diskussion der Lichtabsorption der Übergangsmetallkomplexe. Hier werden die wesentlichen Grundbegriffe der Theorie eingeführt und an Beispielen illustriert, wobei zunächst auf den mathematischen Formalismus weitgehend verzichtet wird. Magnetische Eigenschaften, Ligandenfeldstabilisierung, Jahn-Teller-Theorem, Stabilitätsverhältnisse und eine Diskussion der chemischen Bindung in Komplexen sind Gegenstand der folgenden Kapitel. Der zweite, der Theorie gewidmete Teil beginnt mit der Behandlung der freien Ionen und einer Einführung in die Gruppentheorie. Nach einer sehr ausführlich gehaltenen Darstellung der Ligandenfeldtheorie folgen Kapitel über die Theorie der Molekülzustände und die Spin-Bahn-Kopplung. – Die phänomenologische Behandlung der Ligandenfeldtheorie im ersten Teil wird durch eine große Zahl ausgewählter Beispiele illustriert, so daß ein ständiger enger Kontakt zwischen Experiment und Theorie herrscht. Entsprechend beschränkt sich auch der zweite Teil nicht nur auf eine knappe Darstellung des theoretischen Formalismus, sondern ist mit vielen instruktiven Rechenbeispielen versehen, z.B. findet sich eine vollständige Durchrechnung des d^2-Problems im Oktaederfeld. Die hier gewählte Konzeption der Aufteilung des Stoffes und die reichhaltige Sammlung illustrativer Beispiele ermöglicht auch dem Chemiker, der über keine großen theoretischen Kenntnisse verfügt, den Zugang in ein Gebiet, dessen Bedeutung für die anorganische Chemie wohl kaum mehr betont zu werden braucht. Dem anregend und klar geschriebenen Buch ist deshalb eine große Verbreitung zu wünschen.

A. Ludi

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 5. Herausgegeben von V. GOLD. X+418 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 120 s. – Der neueste Band dieser Serie, die sich bereits sehr gut eingeführt hat, enthält die folgenden Übersichtsreferate: Polarographie und Reaktionskinetik (P. ZUMAN), ESR-Untersuchungen von kurzlebigen organischen Radikalen (R.O.C. NORMAN und B.C. GILBERT), Aktivierungswärmekapazitäten und deren Anwendung für mechanistische Untersuchungen (G. KOHNSTAM), Geschwindigkeiten von bimolekularen Substitutionsreaktionen in protischen und dipolaren aprotischen Lösungsmitteln (A.J. PARKER), allgemeine Basen- und nukleophile Katalyse der Esterhydrolyse und verwandter Reaktionen (S.L. JOHNSON) und Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Säuren (R.A. MORE O'FERRALL). Ohne auf die einzelnen Arbeiten einzugehen, kann erneut gesagt werden, daß es dem Herausgeber, Professor V. GOLD, wiederum gelungen ist, eine Auswahl von kompetenten Referaten über zum Teil noch wenig gebrauchte Methoden und über intensiv untersuchte Problemkreise, deren Literatur weit verstreut ist, gegeben zu haben. Die Arbeiten enthalten Literaturzitate bis zum Jahre 1966. Die rasche Veröffentlichung dieser Bände ist ein besonderer Vorteil dieser Reihe.

H. Zollinger

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. – Diese Buchreihe umfaßt ungefähr die gleichen Ziele wie die von V. GOLD herausgegebenen *Advances in Physical Organic Chemistry*. Während die ersten drei Bände von S. G. COHEN, A. STREITWIESER und R. W. TAFT herausgegeben worden sind, wird der jetzige Band nur von den beiden letztgenannten Autoren betreut. Er enthält die folgenden sechs Übersichtsreferate: Mechanismus und Katalyse der Hydrolyse von Acetalen, Ketalen und *ortho*-Estern (E. H. CORDES), ionische Reaktionen in Acetonitril (J. F. COETZEE), nukleophile Austauschreaktionen an Peroxydsauerstoffatomen und verwandte Reaktionen (E. J. BEHRMAN und J. O. EDWARDS), Konformation und Strukturuntersuchungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie (D. H. GESKE) und Solvolyse in Wasser (R. E. ROBERTSON). Während bei den früheren Bänden dieser Serie die Veröffentlichung der einzelnen Arbeiten offensichtlich längere Zeit beanspruchte als bei den *Advances in Physical Organic Chemistry*, sind die Arbeiten dieses Bandes auf Grund der Literaturzitate bis zum Jahre 1966 nachgeführt. Obschon die Doppelspurigkeit zwischen diesen beiden Serien an sich bedauerlich ist (ein Zeichen der heute herrschenden hektischen Überaktivität vieler Verlagsunternehmen!), ist auch dieser Band jedem Chemiker, der sich mit mechanistischen Problemen befaßt, von großem Nutzen.

H. Zollinger

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. – Obwohl bis heute weder Cyclobutadien noch ein nichtanelliertes Derivat des Grundkörpers isoliert werden konnte, scheint die Zahl der jährlich zu diesem Thema erscheinenden Publikationen exponentiell anzuwachsen. Da aber viele Beiträge sehr versteckt erschienen sind und sich eine ungewöhnlich große Zahl von Strukturvorschlägen als falsch erwiesen hat, ist die Lektüre von Originalarbeiten häufig recht mühsam. Das Vorhaben der beiden Autoren, die bisher vorliegenden Ergebnisse der Cyclobutadienchemie in möglichst umfassender Weise kritisch zu sichten, ist daher sehr zu begrüßen. – Der erste Abschnitt handelt von nichtanellierten Cyclobutadienen. Nach einem einleitenden Kapitel über Syntheseversuche und Hinweise auf Cyclobutadiene als Zwischenstufen (87 S.) werden die bekannten Metallkomplexe (34 S.), zweiwertige Ionen (6 S.), Cyclobutadienchinone (29 S.) und deren Methylenanaloge (23 S.) besprochen. Der zweite Abschnitt enthält Angaben über Benzocyclobutadiene (39 S.), 1,2-Benzocyclobutadienchinone (13 S.), Methylenanaloge (10 S.) und anellierte Benzocyclobutadiene (13 S.). Da die Stabilität der Cyclobutadiene mit zunehmender Anellierung ansteigt, enthalten die beiden Aufsätze über Biphenylen (62 S.) und Benzobiphenylene (51 S.) am meisten konkrete Angaben. – Ein strenges Aufbauschema gestaltet die einzelnen Kapitel sehr übersichtlich. Nach einer knappen Einleitung wird in geschichtlicher Reihenfolge auf die ersten Syntheseversuche eingegangen. Dabei ist es den Autoren gelungen, interessante nichtpublizierte Arbeiten der Jahrhundertwende aufzuspüren und zahlreiche veröffentlichte «Reinfälle» klarzustellen. In leichtverständlicher Form werden Darstellungsmethoden und Syntheseversuche besprochen, wobei die übersichtliche Formulierung der Reaktionen sowie eine klare Trennung von Spekulationen und Tatsachen auffällt. Die Angaben über chemische Eigenschaften beschränken sich in den beiden ersten Abschnitten naturgemäß vornehmlich auf Dimerisierungen und Abfangreaktionen. Sie werden durch zahlreiche Tabellen wertvoll ergänzt. Zu begrüßen sind ebenfalls Abbildungen charakteristischer Spektren der verschiedenen Verbindungsklassen. Die jedem Kapitel angefügten Literaturverzeichnisse umfassen insgesamt etwa 800 Zitate. Zu bedauern ist jedoch, daß die Literatur nur bis Ende 1963 ins Manuskript eingearbeitet werden konnte, während die Arbeiten der Jahre 1964 und 1965 – darunter einige grundlegende Publikationen – in einem Anhang (42 S.) zusammengefaßt sind. – Eine von H. E. SIMMONS und A. G. ANASTASSIOU verfaßte Diskussion der theoretischen Arbeiten über die Cyclobutadiene (55 S.) ergänzt die experimentellen Abschnitte in wertvoller Weise. – Das Buch wird für alle Chemiker, die sich mit nichtbenzoiden zyklisch konjugierten Systemen beschäftigen, ein unentbehrliches Nachschlagewerk sein und kann bestens empfohlen werden. *M. Neuenschwander*

Nachweis und Bestimmung von Konservierungsstoffen in Lebensmitteln. Von W. DIEMAIR und W. POSTEL. XVI + 255 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1967. Gebunden DM 58,–. – Es war ein verdienstliches Unterfangen der Autoren, die vielen Nachweis- und Bestimmungsmethoden für die meisten der bekannten Konservierungsmittel zusammenzutragen, experimentell zum Teil zu überprüfen und gleichzeitig einen Analysengang für die verbreitetsten Stoffe dieser Art auszuarbeiten. Von den anorganischen Konservierungsstoffen werden insgesamt 9 und von den organischen deren 18 beschrieben. Der Aufbau der Kapitel für jeden Stoff oder jede Stoffgruppe umfaßt in vorbildlicher Darstellung die Formeln und verschiedenen Bezeichnungen, das natürliche Vorkommen, die Anwendung, die Nachweis- und die Bestimmungsmethoden, wobei der Variation der Methoden je nach Lebensmittelart gebührend Rechnung getragen wird. Die Beschreibung der Nachweismethoden erfolgt praktisch durchwegs nach dem bewährten Schema: Prinzip – Apparate und Reagentien – Ausführung der Bestimmung. Der Aufforderung der Autoren im Vorwort folgend, die Methodensammlung sachlich kritisch zu würdigen, seien hier in dieser Hinsicht einige Bemerkungen erlaubt. Beim Gärtest, der als generelle Vorprüfung seine Bedeutung vor allem für unbekannte Konservierungsmittel haben mag, fehlt der wichtige Hinweis auf den störenden Einfluß der ätherischen Öle von Citrusfrüchten. Ganz allgemein ist vielleicht zu sagen, daß die Schwerpunkte noch vorwiegend in die herkömmlichen Verfahren gelegt werden, ohne daß die großen Vorteile der neueren Methoden besonders hervorgehoben werden. Wohl wird der Gaschromatographie ein selbständiges kleines Kapitel gewidmet und namentlich die dünnschichtchromatographischen Methoden zum Teil ausführlich beschrieben. Bei Selektivextraktionen, wie z. B. mit *n*-Pentan und anschließender spektrophotometrischer Registrierung im UV-Gebiet, fehlt der Hinweis auf das Gewicht dieser Methoden. Gerne hätte man im übrigen eine kritische Würdigung und ein gelegentliches Abwägen der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden vernommen, was nach der praktischen Bearbeitung wohl hätte möglich sein dürfen. Vor allem vermißt man durchwegs die in dieser Hinsicht wichtigen Angaben über Empfindlichkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Im Abschnitt «Anwendung» wird jeweils auf Länder verwiesen, welche die betreffenden Konservierungsmittel auch zulassen. Diese Angaben hätten dem Benützer in einer übersichtlich zusammengestellten Tabelle zweifellos besser gedient. Eine solche Tabelle würde kaum mehr Platz beansprucht haben und hätte zugleich die Erwähnung der Toleranzwerte und der für die Konservierung zugelassenen Lebensmittel erlaubt. Das Buch gehört trotz der erwähnten Mängel wegen der vielen nützlichen und übersichtlich dargestellten Angaben in die Hand eines jeden Lebenmittelanalytikers. *E. Baumgartner*

Magnetic Resonance Spectroscopy. Von H. G. HECHT. VIII + 163 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 45 s. – Die Grundlage für das vorliegende Buch war eine Vorlesung, die der Autor für Chemiestudenten am Texas Technological College während des Wintersemesters 1964/65 hielt. Das Buch behandelt sowohl die Kernresonanz als auch die Elektronenspinresonanz mit einer gemeinsamen theoretischen Einführung. Das erste Kapitel ist, wie es in Büchern dieser Art üblich ist, den quantenmechanischen Grundlagen gewidmet. Es enthält vor allem eine sehr gute Zusammenfassung der verschiedenen Verfahren der Quantenmechanik. Der Abschnitt über Elektronenspinresonanz umfaßt 25 Seiten und ist ganz eindeutig zu kurz. Die «wide line»-Kernresonanz sowie die Quadrupolresonanz werden ebenfalls kurz besprochen. Das Buch gibt keine gute Einführung in die praktische Analyse der Spektren. Dies vermindert den Wert des Werkes vor allem für organische Chemiker. Der Versuch, derart viel in ein kleines Buch hineinstecken zu wollen, ist immer problematisch. Dem Autor ist jedoch dieser Versuch insofern einigermaßen gelungen, als die verschiedenen theoretischen Aspekte der magnetischen Resonanz klar dargestellt worden sind. Das Buch richtet sich vor allem an Leser, die ziemlich rasch eine Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Kern- und Elektronenspinresonanz haben wollen, und kann für diesen Zweck empfohlen werden. *C. Pascual*

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. – Die Chelatkomplexe spielen in der analytischen Chemie eine sehr wichtige Rolle. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten von Chelatliganden und -komplexen in der Analytik in einer Reihe von Monographien behandelt werden. Im vorliegenden ersten Band werden die folgenden Themen besprochen: 1. Abriß über die Geschichte der analytischen Methoden, welche auf Komplexbildungsreaktionen beruhen (14 Seiten, 69 Zitate), 2. Xylenolorange und Methylthymolblau als Metallindikatoren (33 S., 124 Z.), 3. Chelatbildende Austauschharze (31 S., 149 Z.), 4. Leitfähigkeits- und Hochfrequenztitrationen (25 S., 70 Z.), 5. Thermische Dissoziation von Chelatliganden und deren Komplexe (37 S., 65 Z.), 6. Chelate in der anorganischen polarographischen Analyse: Grundlagen (37 S., 113 Z.), 7. *idem:* Anwendungen (85 S., 187 Z.), 8. Chelatliganden und -kom-

plexe in der analytischen Chemie des Molybdäns und des Wolframs (91 S., 326 Z.). – In Übereinstimmung mit den Dispositionen der Herausgeber existiert zwischen den einzelnen Beiträgen kein direkter Zusammenhang. In den Kapiteln 2, 4, 7 und 8 ist eine große Anzahl detaillierter Analysenvorschriften angeführt. Die theoretischen Grundlagen sind mit Ausnahme des sechsten Kapitels nur knapp erläutert worden. Die Fachliteratur wurde im allgemeinen bis Ende 1964 berücksichtigt. Das sehr gut ausgestattete Werk ist vor allem dem Analytiker zugedacht, wird aber sicher auch dem Anorganiker sehr gute Dienste leisten. *G. Anderegg*

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,–. – Seit nach dem Krieg künstliche Radioisotope verfügbar wurden, hat sich die Anwendung der radioaktiven Isotopen in Chemie und Biologie gewaltig in die Breite entwickelt. Eine Reihe von Büchern bieten sich dem Interessenten als Einführung oder zur Vertiefung der Kenntnisse an. Zu diesen Werken gesellt sich nun das vorliegende, relativ umfangreiche Buch von H.-R. Schütte. Der Verfasser hat sich ein doppeltes Ziel gesteckt: der erste Teil des Buches wendet sich vor allem an Nichtspezialisten und erklärt, mit zum Teil recht ausführlichen Arbeitsanweisungen, die Zähl- und Nachweismethoden der Radiochemie (inkl. Autoradiographie), den Strahlenschutz, die Herstellung radioaktiv markierter Verbindungen durch Synthese, Biosynthese und direkte Markierung, und erläutert die Anwendung der Radioisotope für Probleme der chemischen Analyse, der Biosynthese, der Aufklärung von Reaktionsmechanismen an zahlreichen ausgewählten Beispielen (1250 Literaturzitate). – Der zweite Teil des Buches besteht aus etwa 400 Seiten Tabellen mit einer Aufzählung der wichtigeren radioaktiv synthetisierten organischen Verbindungen (über 2400 Literaturstellen). Diese große Fleißarbeit ist zweifellos eindrucksvoll, wird jedoch, der Natur solcher Kompilationen gemäß, bald überholt sein. Die Anordnung ist nicht didaktisch, sondern rein lexikalisch (nach Summenformeln). Der Rezensent fragt sich, ob es nicht zweckmäßiger gewesen wäre, die beiden Teile völlig voneinander zu trennen. Die gründliche Literaturkenntnis des Verfassers verdient lobend erwähnt zu werden. *H. Dahn*

Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch. Herausgegeben von E. Stahl. 2., gänzlich neubearbeitete und stark erweiterte Auflage. XX + 979 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,–. – Die *Dünnschicht-Chromatographie* von Professor Egon Stahl hat sich mit der hier vorliegenden 2. Auflage endgültig den Platz unter den wenigen Laboratoriumshandbüchern erobert, die Exaktheit und Universalität mit einfacher und knapper Darstellung so gut zu verbinden verstehen, daß das Werk jedem Chemiker und Naturwissenschafter, der in irgendeinem Zusammenhang mit der Methode der Dünnschichtchromatographie zusammentrifft, füglich unentbehrlich wird. Im übrigen ist der «Stahl» seit dem Erscheinen der ersten Auflage vor vier Jahren zu einem Begriff geworden und braucht nicht mit Superlativen empfohlen zu werden. Der rund doppelte Umfang der neubearbeiteten Auflage zeigt drastisch die überaus schnelle Entwicklung auf dem Gebiet der Dünnschichtchromatographie. Stahl und sein repräsentativer Mitarbeiterstab haben es verstanden, die neuesten Ergebnisse zu verwerten und die universelle Anwendbarkeit der Methode aufzuzeigen, so daß der Inhalt keine Frage offen läßt und praktisch alle Gebiete umfaßt, die der Dünnschichtchromatographie und der Dünnschichtelektrophorese zugänglich gemacht worden sind. Die 241 Abbildungen, 220 Tabellen, eine Zusammenstellung von über 260 Sprühreagenzien und ausführliche Literaturverzeichnisse am Schluß jedes Abschnittes ergänzen das Handbuch vorbildlich. *E. Rey*

Nouveau traité de Chimie minérale, Tome XVII, 1er fascicule : *Fer.* Publié sous la direction de P. Pascal. XXXIX + 938 pages. Masson, Paris 1967. Cartonné toilé 192 F. – Ce premier fascicule du Tome XVII (qui en comprend deux) traite, en guise d'introduction, de la triade Fe, Cu, Ni, de l'état de valence de ces métaux, du magnétisme des ions et des dérivés organométalliques. Vient ensuite le Fe avec ses états naturels et ses isotopes (avec schémas de désintégration). Les propriétés physiques font l'objet d'un important chapitre, particulièrement soigné avec de nombreux dessins et courbes concernant la structure électronique et les états d'oxydation, la structure cristalline et les points de transformation de ce métal, les paramètres cristallins et un grand nombre d'autres propriétés telles que dilatation, point de fusion, diffusion et propriété thermodynamique. Le chapitre traitant de l'hydrogène dans le fer est illustré d'un certain nombre de photographies caractéristiques. – Citons encore les propriétés thermoélectrique, optique, spectroscopique, élastique... du fer. Puis l'ensemble des phénomènes mécaniques : mono et polycristaux, vieillissement, déformation plastique, etc... – Dans la dernière partie, les auteurs décrivent en quelques 300 pages les propriétés chimiques du fer et les phénomènes de corrosion et de protection. Puis les multiples combinaisons du fer avec les autres éléments ainsi que les dérivés organométalliques. Plusieurs spécialistes ont apporté leur concours parmi lesquels citons : P. Pascal, G. Chaudron, H. Mondange, H. Massiot et A. Michel. – Le nombre de références est considérable, environ 5500. Dans la plupart des cas elles vont jusqu'en 1964 ou 1965. Pourtant pour deux chapitres, elles s'arrêtent à 1960 et 1961 déjà, ce qui est regrettable pour un ouvrage qui paraît en 1967. A remarquer aussi que le Tableau des éléments donne les masses atomiques par rapport à l'élément Oxygène et non au Carbone 12. – Un deuxième fascicule sur le fer est à paraître. Reste encore le fascicule sur le carbone et ce magnifique traité, remarquable tant par sa présentation que par la quantité énorme des renseignements et des références et la clarté des exposés, sera terminé. *D. Monnier*

Einführung in die präparative organische Chemie. Von W. Strecke. 2. Auflage. 232 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 8,50. – Dieses Buch soll den Praktikanten an Fach- und Berufsschulen sowie an Lehrerausbildungs- und Weiterbildungsinstitutionen in der DDR dienen. Seine Konzeption: Ermöglichung der Herstellung organischer Verbindungen mit geringem Zeitaufwand und ganz einfacher Laboratoriumseinrichtung. Immerhin werden auch Rundkolben, Kühler, Scheidetrichter und Gaswaschflaschen benötigt, also Geräte, womit die meisten Präparate hergestellt werden können. Um dieser Einführung in die präparative organische Chemie den Geruch des Kochbuches zu nehmen, müßte es nach der Art z.B. des «Organikums» auf eine modernere Grundlage gestellt werden. *E. Rey*

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. – Nachdem die Hochdrucktechnik sich in den letzten Jahren so weit entwickelt hat, daß sie als allgemeine Arbeitsmethode auch im Laboratorium immer mehr angewandt wird, ist es zu begrüßen, wenn zur Einführung in dieses Gebiet mehr zusammenfassende Literatur zur Verfügung steht. In diesem Sinn ist das vorliegende Buch von K.E. Weale sehr positiv zu bewerten, gibt es doch einen wertvollen Überblick über das gesamte Gebiet chemischer Reaktionen unter Druck sowie über den Einfluß des Druckes auf einige physikalische Eigenschaften sowohl im Einphasen- wie im Mehrphasensystem. Es handelt sich hierbei um das Druckgebiet von 100 bis 10000 at, wobei eine Vielzahl von neueren Arbeiten zitiert wird. Leider vermißt man einen systematischen Aufbau des Stoffes und das tiefere Eindringen bei gewissen grundsätzlichen Problemen. Das Buch kann als allgemeine Einführung in das Arbeiten unter erhöhten Drucken empfohlen werden. *P. Guyer*

Progress in Reaction Kinetics, Vol. 4. Herausgegeben von G. Porter. VIII + 523 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1967. Gebunden 100 s. – Was für ein Kind der Zirkus, ist der vorliegende Band für den physikalischen Chemiker: ein Programm bekannten Rahmens, wobei jede einzelne Programmnummer doch immer etwas Neues bietet, meistens sehr gut dargestellt ist und im ganzen gesehen fasziniert. Ich finde es jedoch etwas beunruhigend, daß der Umfang gegenüber dem dritten Band nochmals zugenommen hat. Die Notwendigkeit von «Review»- und «Progress»-Berichten ist unbestritten. Da es sich aber offenbar um ein recht gutes Geschäft für die Verleger handelt, stieg in den letzten Jahren ihre Anzahl dermaßen in die Höhe, daß man sich zu Recht fragt, ob nicht gelegentlich eine «review» der «reviews» am Platze wäre. – Die Serie, für die G. Porter verantwortlich zeichnet, hat sich dank ihrem Niveau einen festen Platz im Büchergestell desjenigen Reaktionschemikers geschaffen, der sich mit der physikalischen chemischen Problemseite befaßt. Die Kapitel folgen einer bewährten Tradition: die ersten drei behandeln Radikalreaktionen, diesmal werden Reaktionen von Stickstoffatomen, Halogenmethylen und Alkoxyradikalen behandelt. Das erste Kapitel zeigt vor allem die Schwierigkeiten, die sich beim Arbeiten mit Stickstoffatomen ergeben. Beim Lesen des zweiten Kapitels stellt man sich die prinzipielle Frage, ob man nicht zuweilen den Rahmen etwas weiter spannen sollte. Die grundlegenden Arbeiten von Fessenden *et al.* über die ESR-Spektren dieser Radikale gehören doch sicher ins Notizbuch des Reaktionschemikers, auch wenn sie keine Reaktionskinetik an sich darstellen. Um auch «die andere Seite» zu Worte kommen zu lassen, folgt ein Kapitel über molekulare Reaktionen in der Gasphase. Schade, daß dem Autor die Fortschritte in der Strahlungschemie nicht geläufig waren. Ein Kapi-

tel über Primärprozesse in der Gasphase von Carbonyl-Verbindungen überschneidet sich teilweise etwas mit anderen Kapiteln. Die folgenden drei Kapitel über den Mechanismus der strahlungslosen Energieübertragung, über die Fluoreszenzlebensdauer aromatischer Moleküle und die Chemilumineszenz von Reaktionen in flüssiger Phase stehen in einem innern Zusammenhang. In einem Abschnitt über die Rolle des Lösungsmittels bei der Protonenübertragung werden mit jugendlichem Elan Theorien vorgetragen, die nach Auffassung des Autors ein «schoolboy» verstehen sollte. Das Niveau englischer Schulkinder ist mir nicht bekannt, offenbar aber zuweilen höher als das meinige. Ein Kapitel über chemische Faktoren in der Kinetik von Elektrodenprozessen läßt eine Seite der Kinetik zu Worte kommen, die manchem recht fern liegt. Das Buch wird beschlossen durch den Index der Reaktionen, der sich aber nur auf den vierten Band bezieht. – Jeder, der sich mit Reaktionskinetik befaßt, wird das Buch mit Gewinn zur Hand nehmen. Er wird aber auch mit Bedauern feststellen müssen, daß seine Zeit nicht mehr ausreicht, alle erscheinenden Artikel mit der Sorgfalt zu lesen, die sie verdienen würden.

T. Gäumann

Scientific Innovation and Industrial Prosperity. Von J. A. Allen. 144 Seiten. Elsevier, Amsterdam/London/New York. Gebunden Hfl 20.–. – Der Verfasser wendet sich mit diesem Buch vor allem an jüngere Leute, welche sich am Beginn ihrer beruflichen Karriere in Forschung und Industrie ein Bild über die bestimmenden Kräfte und Zusammenhänge machen wollen. Die Komponenten, welche die «Innovation» als ein ständiges Neuerschaffen ausmachen: Erfindung, Forschung, Entwicklung, Finanzierung, Konstruktion, Herstellung, Vertrieb, werden zunächst einzeln und dann in ihrem Zusammenwirken mit Zeit und Kapital betrachtet. Dann werden die Elemente beschrieben, welche für den einzelnen, die Firma und die Nation den Begriff der Prosperität ausmachen. Die Wichtigkeit von Forschung und Entwicklung als Mittel zur Bildung eines Innovationspotentionals wird für verschiedene Industrien dargestellt. Es wird gezeigt, welche entscheidende Bedeutung der richtigen Lenkung und Leitung des Zusammenspiels aller Kräfte zukommt und welche Rolle auf der Führungsebene die Auswahl und die Entscheidung spielen. Schließlich wird die Bedeutung der nationalen Regierungen unterstrichen, welche durch Festlegung von Erziehungs-, Forschungs-, Steuer-, Patent- und Trustpolitik einen sehr maßgebenden Einfluß ausüben. Der Leser wird eine Fülle von interessanten Zusammenhängen aufdecken und angeregt, über seine eigene Position und eigenen Möglichkeiten in dieser Welt des industriellen Fortschreitens nachzudenken. Das Buch kann bestens empfohlen werden. *W. F. Grütter*

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 12: *Iron to Manganese.* 2. Auflage. Herausgegeben von A. Standen. XIV + 905 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 375 s (Subskriptionspreis 300 s). – Der vorliegende 12. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* behandelt die Stichworte «Iron» bis «Manganese», wobei wiederum eine große Reihe von Spezialisten (59) aus Hochschule und Industrie als Mitarbeiter zeichnen. Er umfaßt einige wichtige Kapitel, wie Blei-, Lithium- und Magnesium-Verbindungen, das Lignin, die Ketone, das Isopren, Malein- und Milchsäure und die faserverstärkten Kunststoffe. Sehr eingehend wird auf das Gebiet der Schmiermittel, der Mono- und Polyisocyanate und der Tonbänder eingegangen. Das Textilgebiet ist durch den Waschprozeß und die Leinenindustrie vertreten. Auf dem Sektor der Nahrungsmittel wird die Maltzherstellung und die Lecithingewinnung, auf dem Gebiet der Werkstoffe das Leder und seine Ausrüstung beschrieben. Besonders wissenswert erscheinen die Kapitel über Blei und Bleiverbindungen, das Lignin und die Isocyanate. Die Bearbeitung des Stoffes durch namhafte Fachleute gibt für eine einwandfreie Darstellung Gewähr. Das Gebiet der Ketene kommt leider etwas zu kurz: von dem Kohlensuboxyd sind überhaupt keine chemischen Reaktionen erwähnt. Bei den aliphatischen Ketonen fehlt die Darstellung aus Alkanen und Kohlenoxyd mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion, die schon seit 1926 bekannt ist und technische Anwendung gefunden hat. Sonst steht dieser Band auf dem gleichen hohen Niveau wie die bisher erschienenen und kann deshalb jeder Fachbibliothek zur Anschaffung empfohlen werden. *H. Hopff*

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. – Die zweite Auflage des 1960 zum erstenmal erschienenen Buches weist gegenüber der ersten Auflage nur wenig Änderungen auf; so ein kleines Kapitel über 7-Ring-Heterozyklen und einige Selen-, Phosphor-, Bor- oder Aluminium-haltige Heterozyklen. – Wie die erste Auflage, wendet sich auch dieses Buch an den Studenten und denjenigen, der eine kurze, gedrängte Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Synthesen, der Derivate sucht. Das Werk eignet sich denn auch ausgezeichnet für Unterrichtszwecke, und zwar für den, der unterrichtet, wie für den, der unterrichtet wird. Der Aufbau wird etwa nach dem Schema: heterozyklische Analoge von Cyclopropan, heterozyklische Analoge von Cyclobutan, heterozyklische Analoge von Cyclopentadien mit einem Heteroatom vorgenommen; separat kommen dann später die Verbindungen mit zwei Heteroatomen in einem 5gliedrigen Ring, usw. – Alles in allem ein Buch, das zum Studium und zur ersten Information über Heterozyklen zu empfehlen ist. *A. Marxer*

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. IX. Herausgegeben von R. H. F. Manske. XVI + 589 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 27.–, Fr. 121.50. – Die 1950 bis 1955 erschienenen Bände I bis V stellen eine erste zusammenfassende Bearbeitung aller damals bekannten Alkaloide dar. Die 1960 folgenden Bände VI und VII ergänzen die wichtigsten Teilgebiete. Dasselbe gilt auch für Band VIII (1965), der sich ausschließlich mit den am stärksten in Entwicklung begriffenen Indolalkaloiden befaßt. Es ist sehr zu begrüßen, daß sich der Herausgeber nun erneut dazu entschlossen hat, die umfangreiche Literatur der letzten acht und mehr Jahre von bekannten Fachleuten auswerten und in gedrängter Form zusammenfassen zu lassen. Diese zweite ergänzende Reihe besteht aus dem vorliegenden Band IX und dem projektierten Band X. Die nachfolgenden Kapitel schließen sich direkt an die entsprechenden Abschnitte in den früheren Bänden (Nummer des Bandes in Klammern) an und werden zum Teil von den gleichen Autoren bearbeitet: Aporphin-Alkaloide (IV), Protoberberin-Alkaloide (IV), Phthalidisochinolin-Alkaloide (VII), Bisbenzylisochinolin und verwandte Alkaloide (VII), Lupinen-Alkaloide (VII), Chinolin-Alkaloide exkl. *Cinchona*-Typ (VII), Tropan-Alkaloide (VI) und *Erythrina*-Alkaloide (VII). Neu abgegrenzt erscheint ein Kapitel über Steroidalkaloide, welches einerseits die bekannte Gruppe der *Apocynaceen*-Alkaloide (VII) *(Holarrhena* usw.) und anderseits die neuen Strukturtypen der *Buxaceen*-Alkaloide umfaßt. Eine dritte Kategorie bilden Alkaloidgruppen, die in früheren Bänden jeweils unter «Minor alkaloids of unknown structure» aufgeführt waren, so die *Salamandra*-Gruppe der Steroidalkaloide (V) und die *Nuphar*- (VII), *Mesembrin*- (VII), *Tylophora*- (VII), *Galbulimima*- (VII) und *Stemona*-Alkaloide (V). – Inhaltlich befassen sich diese Kapitel in der Regel mit der Beschreibung der neu aufgefundenen Alkaloide, mit ihrem Vorkommen in einem erweiterten Pflanzenkreis und hauptsächlich mit der Strukturermittlung und Synthese sowie in zahlreichen Fällen mit der Biogenese der Pflanzenbasen. Dabei werden die modernen spektroskopischen Hilfsmittel gebührend berücksichtigt. Die Literatur wird in der Regel bis etwa Mitte 1966 erfaßt. Überrascht hat die Tatsache, daß das anfangs der 1960er Jahre zu einer gewissen Bedeutung gelangte Buch von H. G. Boit, *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960* (Berlin 1961), im ganzen Band IX nirgends erwähnt worden ist. Die unerläßlichen Kreuzreferenzen zu den früheren Bänden sind im allgemeinen vorhanden. Nur in einem Kapitel muß man eine anderweitig publizierte «Review» des Verfassers zu Hilfe nehmen, um die gesuchten Referenzen zu finden. Diese Details können aber dem ausgezeichneten Gesamteindruck keinen Abbruch tun. Wie seine Vorgänger ist auch dieser Band ein für den Naturstoffchemiker unentbehrliches Hilfsmittel. *J. M. Müller*

Peptides. 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. – Dieses Buch enthält die gesammelten Vorträge des achten europäischen Peptid-Symposiums, welches im September 1966 in Noordwijk (Holland) durchgeführt worden ist. In den Hauptvorträgen kommt die Dynamik der gegenwärtigen Peptidchemie zum Ausdruck, in der sowohl um neue oder verbesserte Syntheseverfahren und analytische Methoden gerungen als auch nach vertiefter theoretischer Durchdringung gesucht wird. Die sechs Hauptvorträge, welche jeweils zugleich als Einleitung in die durch kürzere Referate mitgeprägten und bereicherten Themengruppen dienten, behandelten die folgenden Gegenstände: eine kritische Übersicht über heutige Kupplungsmethoden, den Mechanismus der Racemisierung, Festkörper-Peptidsynthese, Peptidpolymere mit wiederholter Aminosäuresequenz (Hauptvortrag nicht abgedruckt), Massenspektrometrie von Peptiden und einen Vergleich zwischen chemischer und biologischer Peptidsynthese. Dem letzten Hauptvortrag folgten mehrere Beschreibungen von Synthesen biologisch aktiver Peptide, unter anderem aus der Corticotropin-, Gastrin-, Sekretin-, Glucagon- und Mellitingruppe. Die meisten Vorträge sind in englischer Sprache abgefaßt, einige wenige sind deutsch und einer französisch. Das Englisch der Nichtengländer ist zum Teil

nicht gerade perfekt, und die Herausgeber wären gut beraten gewesen, sich einer des Englischen kundigen Hilfskraft zu bedienen, welche die stilistischen und orthographischen Ungereimtheiten ausgemerzt hätte. Das Buch bietet dem Spezialisten, aber auch dem interessierten Organiker, Proteinchemiker und Biochemiker einen eindrücklichen Querschnitt durch die moderne Peptidchemie.

C. H. Schneider

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. – Die physikalische Chemie der Oberfläche ist sehr umfangreich. Praktisch jedes Teilgebiet der physikalischen Chemie besitzt seine speziellen Anwendungen an den Phasengrenzen. Über die Physik der Festkörper, Thermodynamik, Kinetik, Adsorption, Zwischenmolekulare Kräfte, Elektrochemie, um nur die wichtigsten im Werk behandelten Grundlagen im Zusammenhang mit der Oberfläche aufzugreifen, geht es über zu den mehr verfahrenstechnischen Kapiteln der Reibung und Schmierung, Benetzung und Flotation, sowie zum Problem von Emulsionen und Schäumen. – Das sich bei einem solchen Umfang stellende Problem nach Bedeutung und Ausführlichkeit in der Behandlung ist auch in diesem Falle zur Lösung gestanden. Anhand des Abschnittes über die Adsorption von Gasen und Dämpfen am Festkörper kann dieser Sachverhalt abgeschätzt werden. Neben der Langmuir-Isotherme, die sowohl kinetisch wie statistisch-thermodynamisch hergeleitet wird, ist die BET-Isotherme gründlich diskutiert. Nach der Behandlung der Isothermen, die sich aus den Zustandsgleichungen von adsorbierten Filmen herleiten lassen, wird auch speziell auf die sogenannte Potentialtheorie (POLYANI, DE BOER) eingetreten. Eine ausführliche thermodynamische Behandlung der Adsorptionsgleichgewichte ist beigefügt. Dem Praktiker werden kurz die wichtigsten Meßmethoden skizziert und experimentelle Daten zur Verfügung gestellt. Den Abschluß bildet ein ausführliches Literaturverzeichnis. – Das Buch wird demjenigen, der die physikochemischen Grundlagen beherrscht, bei der Bearbeitung von Oberflächenproblemen von großem Nutzen sein.

F. Hügli

Die Organische Chemie des Zinns. Von W. P. NEUMANN. XII + 232 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1967. Gebunden Fr. 77.95. – Die Organische Chemie des Zinns hat in den letzten zehn Jahren einen enormen Aufschwung genommen. So waren bis 1959, dem Zeitpunkt der letzten vollständigen Zusammenfassung über dieses Gebiet durch INGHAM, ROSENBERG und GILMAN (*Chem. Rev. 60* [1960] 459), etwa 900 Arbeiten publiziert worden. Bis Ende 1965 waren es schon fast 3000. – Das vorliegende Buch sichtet das bis April 1966 vorliegende Material (wobei zahlreiche Zitate bis Ende 1966 und eigene Arbeiten des Autors bis Anfang 1967 nachgetragen sind) und gibt in einer übersichtlichen Systematik einen guten Überblick über den Wissensstand der organischen Chemie des Zinns. Das Buch ist in 25 Kapitel gegliedert, wobei grundlegende und verbindende Gesichtspunkte in eigenen Kapiteln behandelt werden, wie z. B. Struktur und Bindungsfragen (2), Umsetzungen der Sn—C- (4), der Sn—H- (8.4, 9, 10), der Sn—O- und Sn—N-Bindung (19), Sn—Metall-Bindung (11, 12, 13, 14, 16, 18), Analytik (22) und spektroskopische Untersuchungen (23). Allerdings lassen sich dadurch Wiederholungen nicht ganz vermeiden (z. B. Seite 12 und 48, 55 und 60/61, 74 und 166). – Zum Erstaunen des Rezensenten wurde das Versagen der Kryoskopie bei der Molekulargewichtsbestimmung an Verbindungen, die eine Sn—Sn-Bindung besitzen, als spezifisch bezeichnet. Es sei erinnert, daß der gleiche Sachverhalt auch bei den Cyclopolyphosphinen beobachtet wurde. Bemerkenswerte Ähnlichkeiten bestehen auch hinsichtlich der Struktur der Cyclopolyphosphine mit den Cyclostannanen. So ist wie dort auch bei den phenyl-substituierten Cyclostannanen nur der Fünf- und Sechsring bekannt, nicht dagegen der Vierring. – Das Buch ist fast frei von Druckfehlern (siehe jedoch S. VI, 7, 71, 85 und 123), und nur in einem Fall entsteht eine Verwirrung. Gleichung 15.2 (S. 123) gibt keine Disproportionierung, sondern eine Verdrängungsreaktion wieder. Es dürfte sich um Gl. 15.3 handeln. – Der Begriff «BAL» (S. 186, British Anti-Lewisite, 2,3-Mercapto-1-propanol) ist im deutschen Sprachgebiet kaum bekannt. Eine Erklärung wäre am Platz gewesen. – Als Anregung für zukünftige Auflagen wäre zu empfehlen, alle seit 1959 neu berichteten organischen Verbindungen des Zinns in tabellarischer Form aufzunehmen. Dadurch würde der Wert des Buches sicher noch gesteigert werden. – Im ganzen gesehen stellt die Monographie das Resultat eines gründlichen Literaturstudiums (930 Ref. werden zitiert) und der wertvollen eigenen Arbeiten des Autors über organische Zinnchemie dar. Sie ist als angenehm zu lesende, kritische Übersicht über dieses Gebiet zu empfehlen. Allerdings hätte man bei dem hohen Preis des Buches eine bessere Papierqualität erwarten können. *Ludwig Maier*

Aromatic Amine Oxides. Von E. OCHIAI. X + 456 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1967. Gebunden Dfl. 85.00. – Ein faszinierendes Buch! Der Altmeister der Chemie der Aminoxide, OCHIAI, emeritierter Professor für pharmazeutische Chemie an der Kaiserlichen Universität Tokyo, gibt in souveräner Weise eine Darstellung der Aminoxide. Vom kurzen einleitenden Kapitel, in dem OCHIAI beschreibt, wie er 1922 während seiner Doktorarbeit mit den Aminoxiden in Kontakt kam, gelangt er über Kapitel, die sich mit der Synthese der Reaktivität, den physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihren theoretischen Hintergründen bis zu den Anwendungen, so auf den letzten Seiten des Buches zu den Diazepinoxiden, von denen bekanntlich ein Derivat durch L. H. STERNBACH zum wohl größten wirtschaftlichen Erfolg der schweizerischen pharmazeutischen Industrie der letzten zehn Jahre (Librium, F. Hoffmann-La Roche) geführt hat. Die interessanten und vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Aminoxide basieren bekanntlich vor allem auf der Tatsache, daß die N—O-Gruppe in aromatischen Aminoxiden sowohl als Elektronendonator wie als Elektronenakzeptor wirken kann. Die Darstellung von OCHIAI macht dies sowohl von der präparativen wie der mechanistischen sowie der theoretischen Seite klar. Weitere Reaktionen der Aminoxide, wie z. B. die für die Librium-Synthese wichtige Ringerweiterung von 2-Chlormethyl-chinazolin-3-oxid-derivaten zu Diazepin-oxiden zeigen, wie reizvoll und vielseitig die Aminoxid-Chemie ist. Das Buch von OCHIAI registriert nicht nur die Literatur, wie das heute häufig bei Monographien üblich ist, sondern stellt den Stoff in souveräner und gut lesbarer Art dar und kann deshalb wärmstens empfohlen werden. *H. Zollinger*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 8. Herausgegeben von F. A. COTTON. 488 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 130 s.

Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Von S. GÁL. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP. Band XI. X + 139 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 32,–.

Chemie der Eiweißkörper. Von E. WALDSCHMIDT-LEITZ und O. KIRCHMEIER. 3., umgearbeitete Auflage. XI + 258 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1968. Gebunden DM 57,–.

Mechanische Verfahrenstechnik. Berechnung und Projektierung. Von H. ULLRICH. XII + 473 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,–.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). 2nd Edition. Vol. 13: *Manganese Compounds to Nitrophenols.* Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 894 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 470 s, Subskriptionspreis 350 s.

Treatise on Analytical Chemistry. Herausgegeben von I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING und E. B. SANDELL. Vol. 7, Part I: *Theory and Practice.* Seiten 4247 bis 4868. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 160 s.

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 4: *Ablative Materials to Alkanolamines.* Herausgegeben von F. D. SNELL und C. L. HILTON. XIV + 650 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 425 s, Subskriptionspreis 310 s.

Carbonium Ions. An Introduction. Von D. BETHELL und V. GOLD. XII + 387 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden $ 16.00.

Methods of Elemento-Organic Chemistry. Herausgegeben von A. N. NESMEYANOV und K. A. KOCHESHKOW. Vol. 4: *The Organic Compounds of Mercury.* Von L. G. MAKKAROVA und A. N. NESMEYANOV. XII + 532 Seiten. Verlag North-Holland, Amsterdam 1967. Gebunden 108,– guilders.

Fundamentals of Gas-Surface Interactions. Proceedings of the Symposium held on December 14–16, 1966 at San Diego, California. Herausgegeben von H. SALTSBURG, J. N. SMITH und M. ROGERS. X + 557 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 14.50.

Quinazolines. Part I of *Fused Pyramidines.* Von W. L. F. ARMAREGO. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XXII + 539 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 305 s.

Ultra-Violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications. Von C.N.R. Rao. 2. Auflage. XIV + 210 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden £ 2 10 s.

The Inhibition of Fat Oxidation Processes. Von N.M. Emanuel und Yu. N. Lyaskovskaya. Übersetzung aus dem Russischen von K.A. Allen. XII + 389 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden £ 1 6 s.

Fatty Acids. Their Chemistry, Properties, Production, and Uses. Part 4. 2nd Edition. Herausgegeben von K.S. Markley. XII + Seiten 2481–3118. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 328 s.

Physical Chemistry. An intermediate text. Von C.W. Wood und A.K. Hollyday. 3rd Edition. XII + 351 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden 25 s.

Cours de chimie organique. Par P. Arnaud. Nouvelle Version. Collection Enseignement de la Chimie, publiée sous la direction de A. Casadevall. 405 pages. Broché 29 F.

Introduction aux méthodes électrochimiques. Recueil de travaux des sessions de perfectionnement. Institut National de Sciences Appliquées, Lyon, nº 1. Coordonnateur: J. Robin. Monographies du centre d'actualisation scientifique et technique. 360 pages. Masson, Paris 1967. Broché 65 F.

Bestimmung der Isotopenverteilung in markierten Verbindungen. Von H. Simon und H.G. Floss. Anwendungen von Isotopen in der Organischen Chemie und Biochemie, Band I. X + 247 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 54,–.

La catalyse au laboratoire et dans l'industrie. Recueil de travaux des sessions de perfectionnement. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, nº 2. Coordonnateur: B. Claudel. 330 pages. Masson, Paris 1967. Broché 60 F.

Synthesen mit Kohlenmonoxyd. Von J. Falbe. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 10. VIII + 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 48,–.

Anorganikum. Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie. Von einem Autorenkollektiv. Herausgegeben von L. Kolditz. XXXIV + 1032 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967. Gebunden MDN 56,–.

Hochauflösende ESR-*Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen*. Von F. Gerson. Chemische Taschenbücher, Band 1, herausgegeben von W. Foerst und H. Grünewald. X + 210 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Broschiert DM 16,–.

Theorie der Molekülspektren. Von W.A. Bingel. Chemische Taschenbücher, Band 2, herausgegeben von W. Foerst und H. Grünewald. X + 206 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Broschiert DM 16,–.

Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben. Von G. Tölg. VIII + 228 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 32,–.

Organosulfur Chemistry. Reviews of Current Research. Herausgegeben von M.J. Janssen. XII + 351 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 168 s.

La Combustion des Propergols Solides. Von A. Billard. 94 Seiten. Herausgegeben vom Service de Documentation Scientifique et Technique de l'Armement, Paris 1967. Broschiert.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Agoronfarbstoffe flüssig – ein neues Sortiment für Polyamidfasern

Für Färbung und Druck auf Polyamidfasern brachte die Sandoz AG, Basel, soeben eine neue Farbstoffreihe, die Agoronfarbstoffe flüssig, auf den Markt. Es handelt sich um 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe in wasserunlöslicher, dispergierter Form.

Als besondere Eigenschaften der neuen Produkte sind die vorzüglichen Licht- und Naßechtheiten, das ausgezeichnete Aufbauvermögen sowie die gute Kombinierbarkeit anzuführen. Ihre flüssige Form ist ein wesentlicher Vorteil in der Handhabung: Sie ist einfach und wirtschaftlich in der Anwendung – Agoronfarbstoffe müssen nur mit kaltem Wasser verdünnt werden – und erlaubt ein sauberes, schnelles Arbeiten.

Die Agoronfarbstoffe flüssig werden vor allem für dunkle Töne empfohlen, können aber dank einem speziell ausgearbeiteten Färbeverfahren auch für helle Nuancen eingesetzt werden. Sie lassen sich nach dem Ausziehverfahren (Koch- und Hochtemperatur) sowie nach dem Thermofixier-, Pad-Steam- und Pad-Roll-Verfahren (Artos-Universalfärbeanlage) färben. Als Einsatzgebiete kommen insbesondere Auto- und Möbelpolsterstoffe, Teppiche sowie Vorhang- und Oberbekleidungsstoffe aus Polyamidfasern in Frage – Artikel also, die hohe Ansprüche an die Licht- und Allgemeinechtheiten der Färbungen und Drucke stellen. Im Druck können die Agoronfarbstoffe auch auf Acrylfasern appliziert werden.

Das Sortiment umfaßt derzeit die folgenden vier Produkte: Agorongelb 2GL flüssig, Agoronrot GL flüssig, Agoronmarineblau RL flüssig und Agoronschwarz BL flüssig. – Nachtrag 4366 zur Musterkarte 1466, ®Nylosanfarbstoffe.

® Nylosanrot N-3BL

Neben den Nylosan-E-, ausgesprochenen Egalisierungsfarbstoffen, und den Nylosan-F-Marken, die Färbungen mit besonders guten Naßechtheiten ergeben, führt die Sandoz AG, Basel, eine weitere Gruppe, die Nylosan-N-Farbstoffe, in ihrem Polyamid-Sortiment. Dieser letzteren, einer Auswahl gut neutralziehender Produkte mit hervorragendem Aufbauvermögen, wurde nun Nylosanrot N-3BL hinzugefügt. Der neue Farbstoff ist ein ausgesprochener Neutralzieher, baut gut auf und deckt Streifigkeiten nach dem ®Lyogen-P-Verfahren gut. Er wird insbesondere für mittlere bis dunkle Färbungen bzw. Drucke empfohlen und kann sowohl als Selbstfarbstoff wie auch in Kombinationen neben Nylosanorange N-R, Nylosanrubin N-5BL und Nylosanblau N-GL eingesetzt werden. Seine Lichtechtheiten sind gut bis sehr gut, ebenso die Naßechtheiten der Färbungen und Drucke. Es müssen deshalb meist nur tiefe Nuancen einer Nachbehandlung mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein unterzogen werden. – Nachtrag 4385 zur Musterkarte 1466, Nylosanfarbstoffe.

® Nylosanviolett 2FR

Mit diesem Farbstoff erweitert die Sandoz AG, Basel, ihr Sortiment der zum Färben von Polyamidfasern empfohlenen Säurefarbstoffe. Nylosanviolett 2FR ist ein brillantes, schwach sauer ziehendes Produkt, welches in erster Linie für helle bis mittlere Töne verwendet werden soll. Es deckt Streifigkeiten nach dem ®Lyogen-P-Verfahren gut, eignet sich aber auch zum Färben nach dem HT-Verfahren. Die ausgezeichnete Reservierung von Cellulosefasern erlaubt es, Nylosanviolett 2FR für modische Violett-Töne auf Ski-Elasticgeweben aus Polyamid-Helanca* und Zellwolle einzusetzen. Hervorzuheben sind neben guten Allgemeinechtheiten besonders die hohe Lichtechtheit und die guten Naßechtheiten, die in den meisten Fällen ohne Nachbehandlung der Färbungen und Drucke den Ansprüchen genügen. – Nachtrag 4391 zur Musterkarte 1466, Nylosanfarbstoffe.

* Helanca ist eine der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil, geschützte Marke.
® Registrierte Marke.

Kumulative Bibliographie über Dünnschicht-Chromatographie

Seit 1965 gibt die Firma Camag, Muttenz (Schweiz), einen Literatur-Informationsdienst über Dünnschicht-Chromatographie heraus. Diese deutsch- und englischsprachige Schrift unter dem Titel CBS *Camag Bibliography Service* erscheint vierteljährlich und enthält gewöhnlich etwa 300 Referenzen über Publikationen auf dem Gebiet der Dünnschicht-Chromatographie und Dünnschicht-Elektrophorese. Die meisten Referenzen sind mit einer Inhaltsangabe des Artikels versehen.

Auf vielseitigen Wunsch bringt Camag jetzt eine kumulative Ausgabe dieser Bibliographie heraus unter dem Titel *Thin-Layer Chromatography*, Cumulative Bibliography I, 1965–1967, edited by Dieter Jänchen. Dieses Buch bringt auf etwa 160 Seiten im Format A4 über 2400 Literaturreferenzen in einem aus 44 Abteilungen bestehenden Klassifikationssystem, das eine schnelle Auffindung der Publikationen ermöglicht. Ein extra Kapitel behandelt etwa 60 Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Dünnschicht-Elektrophorese. Das Buch erscheint im Januar 1968 im Camag-Eigenverlag und kostet Fr. 20.–.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 2 1968 Pag. 65–100

Elektrochemische Prozesse an Halbleitern*

Von H. GERISCHER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München (BRD)

Summary

Electrochemical reactions at semiconductors are a great deal different from those at metals. In the case of a metal, the rate of an electrochemical process is controlled by the high electric field (in the order of 10^7 volt cm^{-1}) on the surface. On semiconductors, however, the rate is mainly controlled by the concentration of electronic charge carriers in the surface. Therefore, the type of majority carriers in the semiconductor (electrons or holes) can influence the reaction rate to a very large extent.

In many systems investigated so far the presence of holes has been found necessary for anodic dissolution (oxidation) processes. Some details of the anodic oxidation mechanism are discussed for Germanium and a review on other semiconductors with increasing band gaps is given for the same process. In all cases where holes cannot be generated thermally anodic oxidation of the semiconductor requires either illumination where holes are generated by absorption of light, or very high electric fields in the semiconductor surface where holes can be generated by internal field emission.

The role of holes for the anodic oxidation of a semiconductor crystal can be explained in general terms as an effect of bond weakening in the presence of holes. If one of the two electrons in a bonding orbital between two neighboring atoms has been excited to an antibonding orbital, the resulting electronic defect in a crystal surface represents a place where an oxidizing reaction can start much easier than at an intact bond. Thus, in the presence of a hole, the reaction can start from a higher energy state which reduces the activation energy.

A specific classification of the electrons involved is possible for redox reactions, where the semiconductor only exchanges electrons with a redox couple in solution. Electrons can come from or be incorporated into the conduction or the valence band. The latter case can better be described as an exchange of holes, since the electron leaving an energy state in the valence band leaves a hole behind and vice versa, an electron can only enter the valence band if a hole is available.

It is described in what way this distinction can be realized experimentally by various techniques and some results are reported. It has been found that normally only either exchange of conduction electrons or of holes occurs, depending on the redox system and the type of semiconductor.

Under the assumption that the electron exchange in such redox processes, since it is a radiationless transition, has its greatest probability for electronic energy states of equal energies, a model can be derived which gives a good understanding for kinetic correlations.

This model further allows to predict whether a redox couple should interact preferentially with the conduction or the valence band.

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 17. Juni 1966.

Einführung

Die Halbleiter haben sich in den letzten zehn bis zwanzig Jahren als besonders aufschlußreich für das Verständnis des Ablaufs von Reaktionen an Festkörpern erwiesen. Das gilt vor allem für das Studium des Einflusses, den die Bindung der Elektronen im Festkörper auf den Reaktionsablauf ausübt. Am bekanntesten und am häufigsten untersucht ist die Frage bei der heterogenen Katalyse, wo man die Korrelationen zwischen Bindungszustand der Elektronen und Reaktionsgeschwindigkeit oder auch Reaktionsmechanismus sehr eingehend diskutiert hat. Dort wurde der Ausdruck «elektronischer Faktor» für den Einfluß der Elektronenbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit geprägt. Bei den elektrochemischen Reaktionen ist diese Fragestellung erst später aufgegriffen worden, obwohl halbleitende Materialien, wie z.B. Oxide, schon sehr lange als Elektroden in galvanischen Zellen verwendet worden sind. Diese Halbleiterelektroden lagen jedoch nicht in einkristalliner Form vor, und ihre Halbleitereigenschaften waren sehr schlecht definiert. Deshalb hat erst die Verwendung der höchstgereinigten und wohldefinierten Halbleiterkristalle, wie sie in neuerer Zeit für physikalische Zwecke gezüchtet wurden, es ermöglicht, diese Halbleitereigenschaften zu dem charakteristischen Gegenstand auch elektrochemischer Untersuchungen zu machen.

Die erste Veröffentlichung, in der dieser Weg aufgewiesen wurde, behandelte das elektrochemische Verhalten des Germaniums in wäßriger Elektrolytlösung. Von BRATTAIN und GARRETT[1] wurden Germanium-Elektroden verschiedener Dotierung als Elektroden verwendet. Dabei zeigte sich, daß die Dotierung den Verlauf der Stromspannungskurven entscheidend verändern kann. BRATTAIN und GARRETT erkannten bereits aufgrund von Analogien zu dem Verhalten von Transistoren oder Dioden, daß diese Unterschiede in den Stromspannungskurven die Mitwirkung der elektronischen Ladungsträger des Halbleiters an den Phasengrenzreaktionen anzeigten, und sie konnten aufgrund dieser Annahme ihre Ergebnisse theoretisch verständlich machen.

[1] W.H. BRATTAIN und C.G.B. GARRETT, *Bell System Techn. J. 34* (1955) 129.

In der Folgezeit sind sehr viele weitere Halbleiter nach den gleichen Aspekten untersucht worden[2–6]. Dabei zeigte sich immer wieder, daß die Elektronen des Halbleiters je nach ihren energetischen Eigenschaften sehr unterschiedliche Reaktionen auslösen können und daß die genaue Analyse solcher Prozesse zu einem wesentlich vertieften Verständnis des Ablaufs von Oberflächenreaktionen zu führen vermag.

Die Erfolge solcher elektrochemischer Untersuchungen sind weit über das hinausgegangen, was man heute über die katalytischen Einflüsse des elektronischen Faktors weiß. Das ist nicht überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei einer elektrochemischen Oberflächenreaktion der Bindungszustand der Elektronen im Festkörper eine weit bedeutsamere Rolle spielen muß als bei der heterogenen Katalyse. Denn bei der elektrochemischen Reaktion ist das Elektron direkt an der Reaktion als Reaktionspartner beteiligt, während bei der heterogenen Katalyse die Elektronen des Festkörpers nur auf die Bindung oder Bildung der intermediär entstehenden Reaktionsprodukte einwirken können und bei deren Zerfall oder weiterem Abreagieren wieder an den Festkörper abgegeben werden.

Im folgenden sollen zwei Arten von elektrochemischen Prozessen diskutiert werden, die sich darin unterscheiden, daß einmal der Halbleiterkristall selbst in die Reaktion einbezogen wird und sein Kristallgitter einen Abbau erfährt, während bei der zweiten Gruppe der Halbleiter nur als Donator oder Akzeptor für Elektronen fungiert. Bei der ersten Gruppe wollen wir ausschließlich die anodische Zersetzung der Halbleiter diskutieren, bei der zweiten Gruppe handelt es sich um den Ablauf von Redoxreaktionen an Halbleiterelektroden. Über diese beiden Gruppen liegt heute ein so reichhaltiges Erfahrungsmaterial vor, daß man ihre Kinetik recht gut verstehen kann. Bevor jedoch diese Reaktionen einzeln diskutiert werden sollen, mögen ganz kurz die elementaren Grundbegriffe in der Beschreibung von Halbleitern und ihren elektronischen Eigenschaften in Erinnerung gerufen werden.

Halbleitereigenschaften

Die typischen Halbleiter, die wir im folgenden betrachten, sind die Elemente der IV. Gruppe oder die Verbindung zwischen Elementen der III. und V. bzw. II. und VI. Gruppe des periodischen Systems. Diese Halbleiter haben in ihren stabilsten Kristallgittern eine tetraedrische Konfiguration. Die Bindung zwischen den nächsten Nachbarn ist dabei ganz oder überwiegend kovalenter Natur. Während bei einer Bindung zwischen zwei Nachbaratomen aus zwei Elektronenfunktionen der Atome, die zu neuen Molekülorbitalen führen, jeweils ein bindender und ein nichtbindender Zustand entsteht, denen charakteristische Energiewerte zugehören, spalten in einem Kristall diese Energiezustände infolge der über das ganze Gitter hinweglaufenden Wechselwirkung zu einem sogenannten Energieband auf. Infolge der Interferenz der Elektronenmateriewellen mit den Kristallgitteratomen bleiben jedoch bestimmte Energiebereiche ausgespart. In einem Halbleiter entsteht auf diese Weise die charakteristische Energielücke, in der keine erlaubten Quantenzustände für Kristallelektronen vorkommen. Die Energiezustände der bindenden Elektronen bilden das tieferliegende sogenannte Valenzband, die Energiezustände der nichtbindenden Orbitale das höherliegende sogenannte Leitungsband[7,8,9].

Alle Quantenzustände des Valenzbandes sind bei sehr tiefen Temperaturen völlig mit Elektronen besetzt, das Leitungsband dagegen ist völlig entleert. Da vollbesetzte Bänder ebensowenig zur elektrischen Leitung wie leere beitragen können, sind diese Stoffe bei tiefen Temperaturen Isolatoren. Bei höheren Temperaturen werden Elektronen durch Übernahme thermischer Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Auf diese Weise entsteht die sogenannte Eigenleitung, die dadurch charakterisiert ist, daß ebensoviele Energiezustände im Leitungsband mit Elektronen besetzt sind, wie Quantenzustände im Valenzband freigeworden sind. Auch die unbesetzten Energiezustände im Valenzband tragen zur Leitfähigkeit bei, da eine solche Elektronendefektstelle an einem Gitteratom unter der Wirkung eines äußeren Feldes an andere Gitterplätze wandern kann. Dieser Prozeß entspricht damit dem Transport einer positiven Ladung durch das Gitter. Es hat sich gezeigt, daß man alle diese Transportprozesse so be-

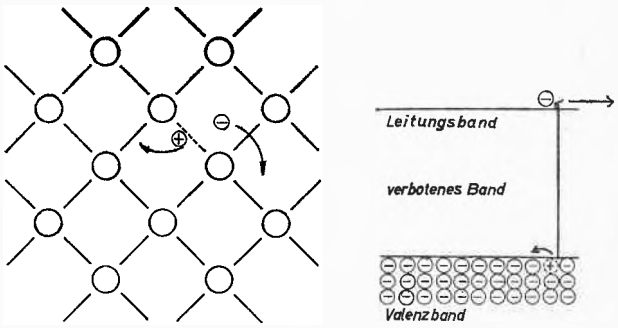


Abb. 1. Elektronen- und Defektelektronenleitung im Modell der Gitterbindungen und der Elektronenbänder

[2] M. Green, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 2, Butterworth, London 1959, S. 343.
[3] J. F. Dewald, in N. B. Hannay (ed.), *Semiconductors*, ACS-Monograph No. 140, Reinhold, New York 1959, S. 727.
[4] H. Gerischer, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1, Interscience, New York/London 1961, S. 139.
[5] P. J. Holmes (ed.), *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic Press, London/New York 1962.
[6] V. A. Myamlin und Yu. V. Pleskov, *Russ. Chem. Rev. 32* (1963) 207.
[7] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York 1950.
[8] E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, 2. Auflage, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1965.
[9] A. F. Joffé, *Physik der Halbleiter*, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

schreiben kann, als ob sich ein positiv geladenes Teilchen mit einer Masse in der Größenordnung der Elektronenmasse durch das Gitter bewegt. Dafür wurde der Begriff «Defektelektronen» eingeführt. In Abb. 1 ist diese Art des Leitungsprozesses im Modell der Gitterbindungen und im Modell der Elektronenbänder veranschaulicht.

Zwischen der Konzentration der Elektronen n und der Defektelektronen p besteht eine thermodynamische Beziehung von der Art des Massenwirkungsgesetzes. Diese Beziehung lautet:

$$(1) \qquad n \cdot p = N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = n_0^2.$$

Darin bedeuten N_c und N_v die sogenannte effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband, ΔE die Breite der Energielücke zwischen den Bändern und n_0 ist die Trägerkonzentration für den Eigenleiter (ohne jede Dotierung) bei der betreffenden Temperatur. n_0 wächst mit der Temperatur exponentiell, wie man an Gl. (1) sieht. Gl. (1) charakterisiert eine Kristalleigenschaft und bleibt gültig, solange der Kristall seine Gittereigenschaften nicht ändert.

Die große Bedeutung der Halbleiter resultiert aus der Möglichkeit, den Leitungscharakter durch Dotierung in weitem Ausmaß verändern zu können. Substitution von Kristallatomen durch Fremdatome mit einer größeren Zahl von Elektronen, als zur Besetzung der bindenden Zustände benötigt werden, bewirkt eine n-Leitung. Substitution von Gitteratomen durch Fremdatome mit einer geringeren Elektronenzahl führt zu einer p-Leitung. Da die obengenannte Massenwirkungsbeziehung auch für dotierte Kristalle gültig bleibt, solange keine Änderung in der Gitterstruktur durch die Dotierung bewirkt wird, kann man auf diese Weise einen sehr großen Überschuß einer der beiden Ladungsträger erzielen und dadurch eine praktisch reine n- oder p-Leitung erzeugen.

Halbleiter als Elektroden

Was geschieht nun, wenn man Halbleiter als Elektroden einer galvanischen Zelle benutzt? In einer solchen Zelle werden elektrochemische Reaktionen dadurch ausgelöst, daß man eine Spannung anlegt und damit den Elektroden der galvanischen Zelle einen Ladungsüberschuß zuführt, der sie gegenüber dem Elektrolyten entsprechend auflädt. Bei einer Metallelektrode, in der die Konzentration von beweglichen Ladungsträgern sehr groß ist, sammeln sich diese Überschußladungen innerhalb eines sehr kleinen Bereiches an der Phasengrenze an, der nur wenige Å umfaßt. Das gleiche gilt für konzentrierte Elektrolytlösungen, so daß sich an einer Metallelektrode die Gegenladungen wie in einem Plattenkondensator mit sehr geringem Ladungsabstand gegenüberstehen. Auf diese Weise entstehen in der Oberfläche Feldstärken von extremer Größe (10^7 V/cm und höher). Diese Feldstärken ändern sich mit der Aufladung sehr stark, und diese extrem hohen Felder in der Phasengrenze sind es, welche die Geschwindigkeit des Ladungsdurchgangs an einer Metallelektrode steuern.

Bei einer Halbleiterelektrode ist die Situation normalerweise anders. Infolge der sehr viel kleineren Konzentration an beweglichen Ladungsträgern im Innern des Halbleiters bleibt jede Überschußladung diffus in einem Raum unterhalb der Oberfläche verteilt. Das ist eine unmittelbare Konsequenz des Poissonschen Gesetzes für den Zusammenhang zwischen elektrostatischem Potential und Ladungsdichte in einem Halbleiter[2–6]. Die Raumladungsrandschichten in solchen Halbleitern erstrecken sich je nach Trägerkonzentration über eine Tiefe von 10^{-6} bis 10^{-3} cm oder noch tiefer bei entsprechend geringen Trägerkonzentrationen. Die Folge für den Verlauf des elektrischen Potentials an einer Elektrode ist die, daß die Potentialdifferenz in der Größenordnung bis zu 1 oder 2 V, die an einer Metallelektrode über wenige Å hinweg fällt, sich nunmehr über eine Distanz erstreckt, die hundert- bis tausendmal größer ist. Dementsprechend betragen die von den Überschußladungen bewirkten Feldstärken in der Oberfläche nur noch einen Bruchteil der Werte, die wir vorhin für die Metallelektrode als normal bezeichnet hatten. Feldstärken in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 V/cm vermögen jedoch die Aktivierungsenergien der Entladungsprozesse unmittelbar an der Phasengrenze kaum mehr zu beeinflussen.

Wenn man an Halbleiterelektroden trotzdem noch einen großen Einfluß des Aufladungszustandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, so muß dies einen anderen Grund haben. Es ist die Konzentration der

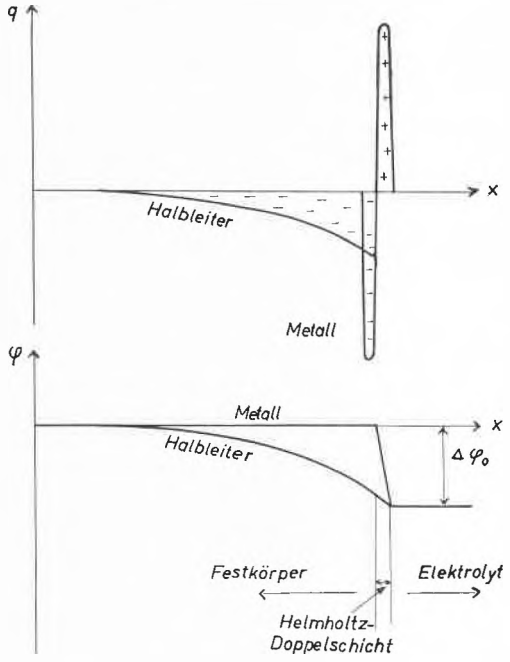


Abb. 2. Ladungsverteilung q und Potentialverlauf φ an der Phasengrenze: Metall-Elektrolyt und Halbleiter-Elektrolyt

Ladungsträger in der Oberfläche, welche die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen mitbestimmt, sofern diese Ladungsträger direkt an der Reaktion teilnehmen. Bei der Aufladung einer Halbleiterelektrode können sich die Konzentrationen dieser Ladungsträger in der Oberfläche um viele Größenordnungen ändern, weil die Ausgangskonzentration im Innern so klein ist. Das ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber einer Metallelektrode, wo die relative Konzentrationsänderung vernachlässigbar bleibt, weil bereits ohne Aufladung sehr viele bewegliche Elektronen vorhanden sind.

In Abb. 2 ist die Ladungsverteilung an der Phasengrenze eines Halbleiters und der dazugehörige Potentialverlauf gegenübergestellt der Ladungsverteilung und dem Potentialverlauf an einem Metall.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß sich an einer Halbleiteroberfläche mit der angelegten Spannung die Ladungsträgerkonzentrationen in großem Ausmaß ändern. Der quantitative Zusammenhang dafür lautet:

$$(2) \qquad c_s = c_i \cdot \exp\left[-\frac{z e_0}{kT}(\varphi_s - \varphi_i)\right].$$

Darin bedeuten: c_s = Konzentration an der Oberfläche,
c_i = Konzentration im raumladungsfreien Innern,
z = Ladung des betreffenden Trägers mit entsprechenden Vorzeichen,
φ_s und φ_i = das elektrische Potential an der Oberfläche bzw. im Innern.

Anodische Auflösung

Germanium

Die typischen und umfassendsten Erfahrungen in bezug auf das Verhalten der Halbleiter bei anodischer Oxydation wurden bei Germanium[1, 10, 11, 12] gewonnen. Deshalb soll dieses System genauer betrachtet werden.

Wenn man eine Germanium-Elektrode in wäßriger Elektrolytlösung anodisch polarisiert, so löst sich das Germanium unter Bildung von Metagermanat auf. Die Stromspannungskurven von *p*- und *n*-leitendem Material unterscheiden sich jedoch in charakteristischer Weise, wie es in Abb. 3 zu sehen ist[1, 12]. Die Ge-Elektrode zeigt keine reversible Potentialeinstellung. Das Normalpotential läge nach theoretischer Berechnung bei etwa 0 Volt gegen die H_2-Elektrode beim gleichen *p*H-Wert[13]. Die Auflösung erfordert also eine gewisse Überspannung. Während jedoch bei den *p*-leitenden Proben ein sehr steiler, exponentieller Anstieg des Stromes eintritt, findet man in der Stromspannungskurve des *n*-leitenden Germaniums eine markante Strombegrenzung, obwohl auch beim *n*-leitenden Germanium ein Stromanstieg beim gleichen Potential wie bei der *p*-leitenden Probe einsetzt. Die Stromspannungskurve biegt dann aber sehr rasch zu einem Grenzstrom um.

Dieser Grenzstrom erhöht sich bei Belichtung, wie in Abb. 3 gezeigt ist. Die Stromerhöhung durch Belichtung ist im Grenzstrombereich proportional der Belichtungsintensität. Dieses unterschiedliche Verhalten von *p*- und *n*-Germanium sowie der Photoeffekt deuten darauf hin, daß dafür die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters verantwortlich sein müssen. Bereits Brattain und Garrett erkannten[1], daß für die Auflösung des Germaniums Defektelektronen benötigt werden, die in einer *n*-leitenden Probe nur in unzureichendem Maße zur Oberfläche gelangen können. Die Nachlieferung der Defektelektronen zur Oberfläche bestimmt demnach die Höhe dieses Grenzstromes. Durch Belichtung kann man zusätzliche Defektelektronen in der *n*-leitenden Probe erzeugen, weshalb die Auflösungsgeschwindigkeit dann entsprechend ansteigt.

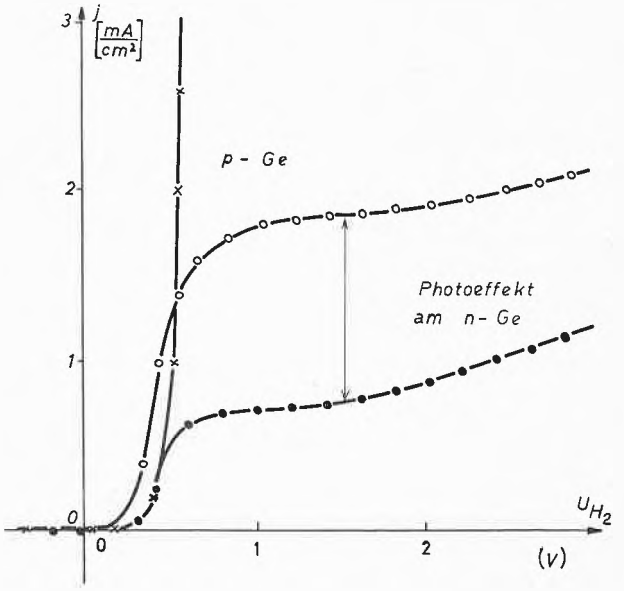


Abb. 3. Anodische Stromspannungskurven an *p*- und *n*-Ge in 1-*n* NaOH. Photoeffekt am *n*-leitenden Material. Potentialskala gegen H_2-Elektrode in gleicher Lösung

Die unterschiedlichen Stromspannungskurven für *p*- und *n*-leitende Germaniumproben erinnern sehr an die Stromspannungscharakteristiken von *p*–*n*-Übergängen, je nachdem ob man diese in Flußrichtung oder in Sperrrichtung polarisiert. In der Tat läßt sich zeigen, daß am *n*-Germanium unter den Bedingungen der anodischen Polarisation eine Inversionsschicht entsteht[1, 12, 14]. Man kann nämlich mit Hilfe von Kapazitätsmessungen feststellen, welche Überschußladung die Germanium-Oberfläche unter den Bedingungen der anodischen Polarisation trägt[14]. Daraus läßt sich herleiten, welche Ladungsträger an der Oberfläche überwiegen und wie groß deren Konzentration im Gleichgewicht bei einem bestimmten Elektrodenpotential sein müßte.

[10] A. Uhlir, *Bell System Techn. J. 35* (1956) 333.
[11] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc. 103* (1956) 252.
[12] F. Beck und H. Gerischer, *Z. Elektrochem. 63* (1959) 500.
[13] J. I. Carasso und M. N. Faktor, in Holmes (ed.), Zitat [5], S. 240.
[14] K. Bohnenkamp und J. J. Engell, *Z. Elektrochem. 61* (1957) 1184.

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse für eigenleitende Proben. Für eine solche eigenleitende Ge-Probe ist der Verlauf der Doppelschichtkapazität Halbleiter/Elektrolyt als Funktion der elektrolytischen Polarisation, d.h. des Aufladungszustandes gegenüber einer willkürlich gewählten Bezugselektrode, in Abb. 4 aufgezeichnet. Die Theorie ergibt, daß die Kapazität einen parabolischen Verlauf nehmen sollte und das Minimum dieser Kapazitätsparabel gerade dem ladungsfreien Zustand an der Oberfläche entspricht[14, 2, 4]. Ladungsfreiheit bedeutet aber, daß vom Innern bis zur Oberfläche kein Potentialabfall eintritt, daher ist die Ladungsträgerkonzentration in der Oberfläche dann genau gleich der im Innern.

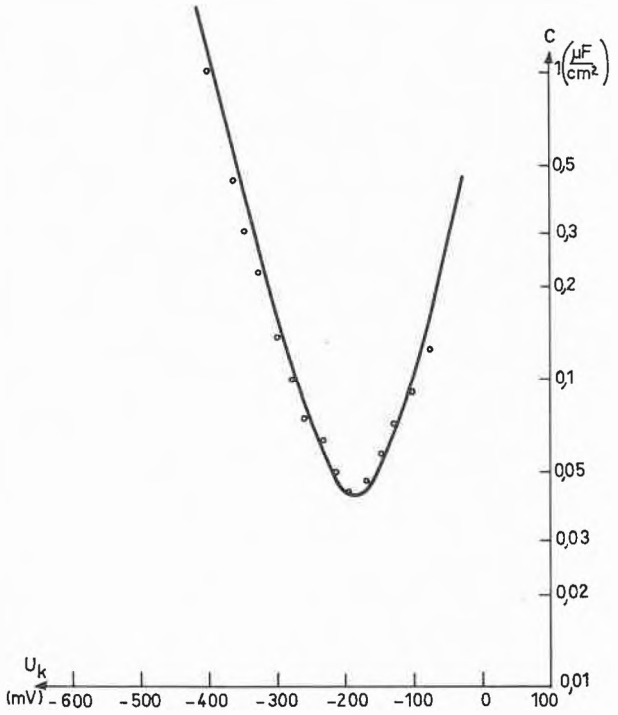


Abb. 4. Vergleich der experimentellen (O) und theoretischen (—) Kapazitäts-Potentialkurven für *i*-Germanium in Phosphatpufferlösung pH = 5,7

Die genauere Analyse der Verhältnisse lehrt, daß die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche, unabhängig von der Dotierung, durch das angelegte Potential bestimmt ist, solange die Trägerkonzentration an der Oberfläche nicht entartet, d.h. solange in der Oberfläche keine hohen Feldstärken auftreten. Aus dem Vergleich mit der Lage der Stromspannungskurven kann man folgern, daß für eine *n*-leitende Probe unter den Bedingungen der anodischen Auflösung die Oberfläche *p*-leitend sein muß. Das bedeutet demnach, daß unterhalb der Oberfläche eine Inversion der Trägerdichte stattfindet, d.h. ein *n*–*p*-Übergang existiert. Die Energiebänder werden durch die positive Aufladung des Inneren bzw. der Randschicht derart aufgebogen, daß an der Oberfläche eine *p*-Leitung eintritt. Das ist in Abb. 5a für eine *n*-leitende Probe skizziert und dem Verlauf der Energiebänder für eine *p*-leitende Elektrode bei gleichem Elektrodenpotential gegenübergestellt. Abb. 5b zeigt den Verlauf der Ladungsträgerkonzentration in dieser Inversionsschicht.

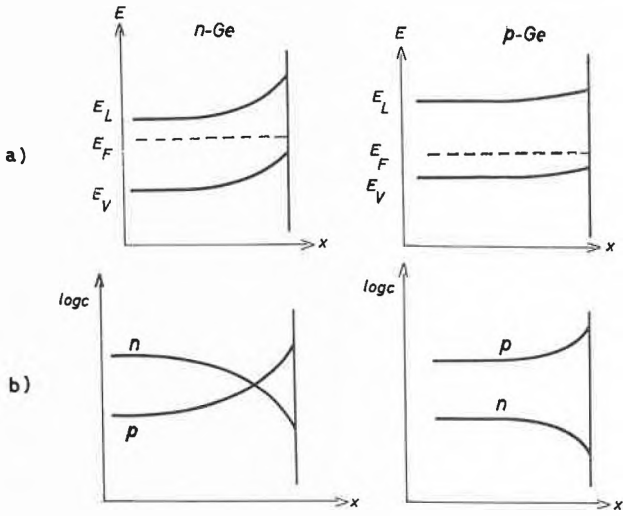


Abb. 5. a) Schematischer Bandverlauf an *n*- und *p*-leitendem Germanium bei anodischer Polarisation. b) Konzentrationsverteilung der Ladungsträger in der Inversionsschicht beim *n*-Ge und der Anreicherungsschicht beim *p*-Ge (schematisch; logarithmische Skala)

Es ist also unter der Oberfläche des *n*-Leiters ein *p*–*n*-Übergang entstanden, und man kann jetzt leicht verstehen, warum eine Strombegrenzung auftritt. Diese ist charakteristisch für einen in Sperrichtung gepolten *p*–*n*-Übergang. In Sperrichtung polen heißt, daß die jeweiligen Majoritäten von der Inversionsebene weggezogen werden; das bedeutet in unserem Falle, daß die Defektelektronen in der Oberflächenreaktion verbraucht werden müssen und die Leitungselektronen infolge der angelegten positiven Spannung in das Innere des Halbleiters abgeleitet werden. Somit ist das Auftreten dieses Grenzstromes ein Beweis für den Verbrauch von Defektelektronen in der Oberflächenreaktion.

Die genauere Analyse der anodischen Auflösung des Germaniums hat ergeben[12], daß man für diesen Prozeß in alkalischer Lösung folgende Bruttoreaktion angeben kann:

$$Ge + 6\,OH^- + x h^+ \rightarrow GeO_3^{--} + 3\,H_2O + (4-x)\,e^-.$$

In dieser Reaktionsformulierung sind die elektronischen Träger des Halbleiters als Reaktionspartner aufgeführt. Da in der Gesamtreaktion vier Ladungsäquivalente umgesetzt werden, ist der Anteil der Elektronen e^- und Defektelektronen h^+ zunächst noch offen gelassen. Für die quantitative Analyse dieses Anteils der Defektelektronen und Elektronen am Reaktionsumsatz war die Entwicklung spezieller Methoden notwendig, die

ebenfalls schon von BRATTAIN und GARRETT eingeleitet wurde, auf die jedoch in diesem Bericht erst im zweiten Abschnitt eingegangen wird. Hier sei nur das Ergebnis festgehalten, das folgendermaßen lautet:

$$x \approx 2{,}1 - 2{,}8.$$

Dagegen ist am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur ein Defektelektron beteiligt, so daß man die Stromspannungskurve des Germaniums deuten kann mit der Annahme, daß die Anlagerung eines Defektelektrons an ein Ge-Atom in einer Halbkristallage an der Oberfläche die Einleitung des Oxydationsprozesses ermöglicht. Wie der Bruttoumsatz zeigt, wird für die nachfolgenden Schritte aber zumindest noch ein weiteres Defektelektron verbraucht. Wieweit die restlichen zwei Ladungsäquivalente durch Elektronen abgeführt werden können, hängt ab von dem Angebot an Defektelektronen[15]. Sind sehr viele Defektelektronen verfügbar, so wird ein entsprechend großer Anteil auch dieser Äquivalente noch durch Defektelektronen zugeführt. Falls Defektelektronen an der Oberfläche rar sind, kommt man einem Anteil von nahezu zwei Elektronen am Gesamtprozeß nahe. Eine Erklärung für diese Befunde läßt sich aufgrund statistischer Annahmen geben[15], worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Zieht man die kristallographischen Bedingungen für die Auflösung des Ge in die Betrachtung ein, so kommt man zu einem Mechanismus der anodischen Auflösung, wie er in Abb. 6 aufgezeichnet ist.

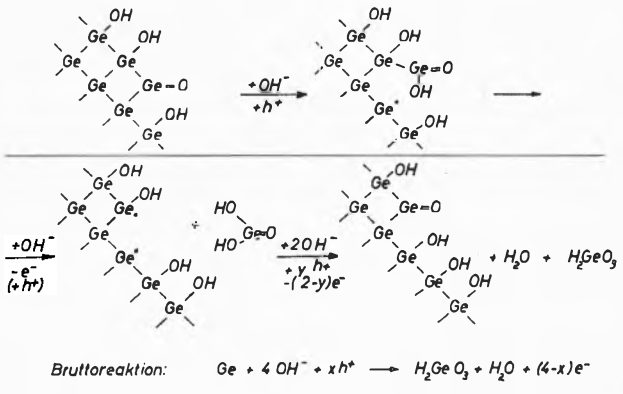


Abb. 6. Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium in alkalischer Lösung

Andere Halbleiter mit mittlerer Bandlücke

Beim Silicium liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier findet man den charakteristischen Unterschied in den Stromspannungskurven von *n*- und *p*-leitenden Si-Proben[16]. Die schlechte Löslichkeit der Reaktionsprodukte verursacht jedoch große Komplikationen in den Stromspannungskurven. Nur in Flußsäure, wo die Reaktionsprodukte gut löslich sind, findet man übersichtliche Verhältnisse, die sehr weitgehend den Befunden beim Ge analog sind. So zeigt Abb. 7 Stromspannungskurven in HF-Lösung. Als charakteristischen Unterschied zum Ge stellt man jedoch fest, daß die Stromausbeute für die anodische Oxydation des Si nur einem Umsatz von zwei Stromäquivalenten pro Mol Si ergibt. Das Si geht also primär zweiwertig in Lösung. Erst anschließend erfolgt eine Disproportionierungsreaktion, wie von TURNER[17] festgestellt wurde, die zum 4-wertigen Si unter gleichzeitiger Rückbildung von elementarem Si führen soll. Man wird vermuten dürfen, daß zunächst $(SiF_2)_n$ als Polymeres entsteht, das anschließend hydrolysiert wird und dabei Wassermoleküle reduziert oder sich disproportioniert.

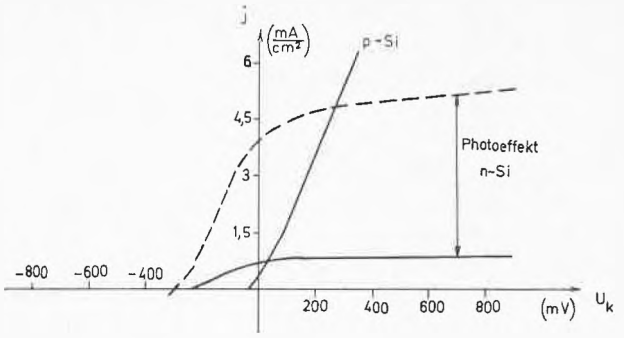


Abb. 7. Anodische Stromspannungskurven an *p*- und *n*-Si in 10-*n* HF. Photoeffekt am *n*-leitenden Material

Wie MEMMING und SCHWANDT[18] feststellten, tritt bei sehr hohen Spannungen ein Umschlag im Reaktionsverhalten ein, und es entsteht direkt das 4-wertige Si. Einzelheiten über die Folgereaktion sind vorerst noch nicht bekannt. Interessant ist jedoch, daß im Fall des Si beide Ladungsäquivalente in Form von Defektelek-

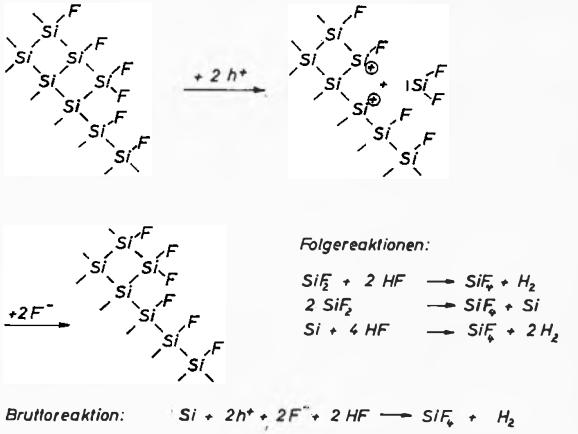


Abb. 8. Mechanismus der anodischen Auflösung von Silicium in HF-Lösung

[15] H. GERISCHER und F. BECK, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) *24* (1960) 129.
[16] J.B. FLYNN, *J. Elektrochem. Soc. 105* (1958) 715.
[17] D.R. TURNER, *J. Electrochem. Soc. 105* (1958) 402.
[18] R. MEMMING und G. SCHWANDT, *Surface Sci. 4* (1966) 109.

tronen zugeführt werden müssen und daß auch unter den Bedingungen, in denen direkt das 4-wertige Si entsteht, diese vier Ladungsäquivalente als Defektelektronen verbraucht werden. Ein Mechanismus für die Auflösung des Si, der sich aufgrund dieser Befunde ergibt, ist in Abb. 8 zusammengestellt.

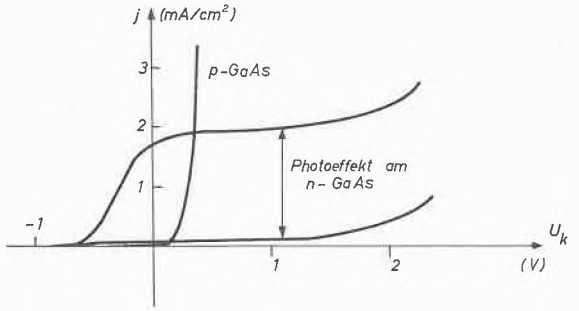


Abb. 9. Anodische Stromspannungskurven an *p*- und *n*-GaAs in 2-*n* H_2SO_4. Photoeffekt am *n*-leitenden Material

Gut untersucht ist ferner das anodische Verhalten des Galliumarsenid[19, 20, 21]. Auch hier beobachtet man den ausgeprägten Unterschied zwischen *n*- und *p*-leitenden Proben, wie er in Abb. 9 wiedergegeben ist. Die Analyse des Stoffumsatzes ergab, daß in saurer Lösung sowohl Arsen wie Gallium primär 3-wertig in Lösung gehen und daß die für die Auflösung eines Moleküls GaAs benötigten sechs Ladungsäquivalente in diesem Fall fast ausschließlich durch Defektelektronen aufgebracht werden müssen. Nur ein verschwindend kleiner Anteil an Elektronen in der Größenordnung von etwa $^1/_{1000}$ wird bei dieser Reaktion frei.

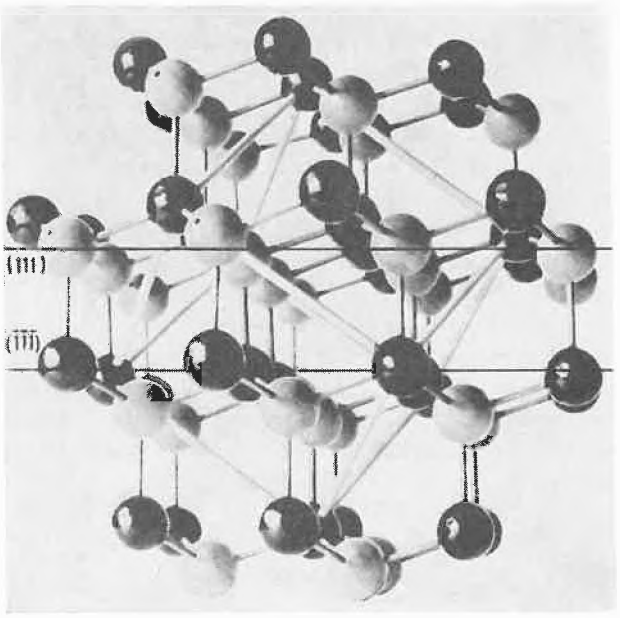


Abb. 10. Gittermodell von GaAs: polare Flächen (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

Beim GaAs tritt noch ein interessantes strukturelles Problem in der anodischen Auflösung auf, das hier kurz erörtert werden soll. Die Bindung zwischen Ga und As in dem GaAs-Gitter hat einen nicht unerheblichen ionalen Anteil. Dadurch bekommt der Kristall eine polare Achse in der ⟨111⟩-Richtung. Schneidet man einen Kristall senkrecht zu dieser Richtung, so entstehen zwei Flächen mit verschiedener Besetzung, wie das in Abb. 10 gezeigt ist. Die eine Oberfläche sollte nur mit As-Atomen, die andere nur mit Ga-Atomen besetzt sein. In scheinbarem Einklang mit dieser Vorstellung hatte GATOS auch beobachtet[19, 22], daß diese beiden Flächen ein sehr unterschiedliches Ätzverhalten zeigen. In bestimmten Ätzlösungen treten ganz verschiedene Ätzfiguren an den beiden inversen Flächen auf, wofür Abb. 11 ein Beispiel gibt.

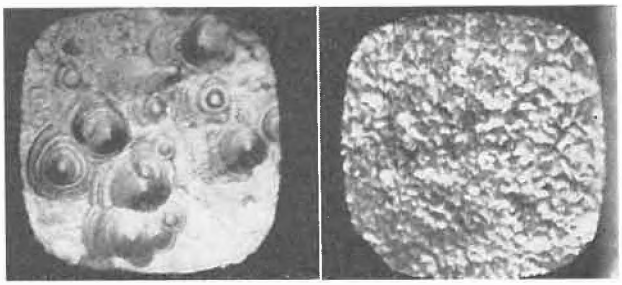


Abb. 11. Mikroskopische Ätzbilder in 160facher Vergrößerung, nach derselben Vorbehandlung der Probe (mit 1-*n* Fe^{+++} in konz. HCl bei Zimmertemperatur 5 min geätzt)

a) 111 (Ga)-Flächen b) $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (As)-Flächen

Trotz dieser unterschiedlichen Ätzstrukturen konnte jedoch in den Stromspannungskurven kein reproduzierbarer Unterschied zwischen diesen beiden Flächen beobachtet werden[21]. Zieht man die kristallographischen Gegebenheiten in die Betrachtung ein und analysiert man den Ablauf der Auflösung solcher ⟨111⟩-Schichten über die in der Oberfläche vorhandenen Halbkristallagen genauer, so erkennt man, daß ein so unterschiedliches Verhalten nicht zu erwarten ist. Die Halbkristallage besteht nämlich stets aus einem GaAs-Molekül, und die Auflösung eines Kristalls in ⟨111⟩-Orientierung muß in jedem Falle schichtweise unter abwechselnder Ablösung eines Ga- und As-Atoms erfolgen. Unabhängig von der Orientierung wird daher zunächst eine GaAs-Bindung zur Einleitung dieses Auflösungsprozesses aufgebrochen, wie das in Abb. 12 aufgezeichnet ist. Diese Abbildung soll in einer zweidimensionalen Darstellung verdeutlichen, warum der Einfluß der Polarität der Oberfläche klein bleibt.

Für die Entstehung von Ätzfiguren kommt es jedoch nicht auf die mittlere Abtrennungsarbeit vom Kristall

[19] H.C. GATOS und M.C. LAVINE, *J. Physic. Chem. Solids 14* (1960) 169; *J. Electrochem. Soc. 107* (1960) 427.
[20] J.W. PLESKOV, *Doklady Akad. Nauk* USSR *143* (1962) 1399.
[21] H. GERISCHER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69* (1965) 578.
[22] G.C. GATOS, *Science 137* (1962) 311; *J. Appl. Physics 32* (1962) 1232.

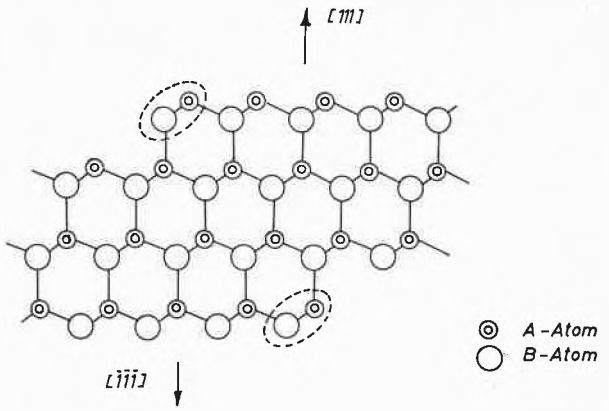


Abb. 12. Seitliche Projektion eines Gittermodells mit Stufen und Halbkristallagen an der polaren (111)-Fläche

an, sondern auf die Verteilung der spezifischen Angriffspunkte für die Einleitung einer Auflösung in der Oberfläche. Letzteres ist eine Art von Keimbildungsphänomen. Deshalb ist es verständlich, daß der Ätzvorgang sehr viel empfindlicher auf die Kristallstruktur bzw. die Polarität einer Kristallachse und auf die Leichtigkeit der Entstehung von Versetzungen anspricht als die durch die angelegte Spannung erzwungene allgemeine, schichtweise Auflösung.

Halbleiter mit großer Bandlücke

Als letztes Beispiel wollen wir noch die anodische Auflösung von ZnO-Kristallen betrachten. ZnO-Kristalle sind infolge eines natürlichen Zn-Überschusses normalerweise *n*-leitend. Die Bandlücke ist sehr groß (3,2 eV), so daß Defektelektronen thermisch überhaupt nicht entstehen können. Das ZnO löst sich deshalb in Säuren auch nur rein chemisch auf, ohne daß dabei der Oxydationszustand wechselt. Es wird bei der Auflösung der bereits im Gitter vorhandene polare Charakter bis zum Vorliegen des völligen Ionenzustandes verstärkt. Das ZnO geht unter Bildung von Zn^{2+}- und OH^--Ionen in Lösung. Dabei tritt ein geringfügiger anodischer Strom auf, der ausschließlich dazu dient, den im Gitter vorhandenen Zinküberschuß aufzuoxydieren. Abb. 13 zeigt eine Stromspannungskurve für eine ZnO-Elektrode. Bei Belichtung mit ultraviolettem Licht steigt auch an der

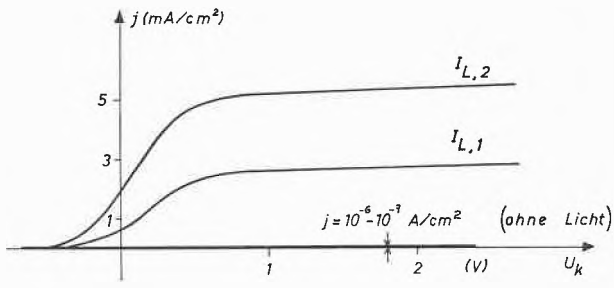


Abb. 13. Anodische Strom-Spannungskurve an einer ZnO-Elektrode in H_2SO_4 (pH = 3) mit zwei Belichtungsintensitäten *L 1* und *L 2*

ZnO-Elektrode der Strom stark an[23, 24, 25]. Wenn die Spannung hoch genug gewählt ist, ist der Anstieg proportional der Belichtungsintensität. Unter Belichtung ändert sich der Mechanismus des Prozesses, und es entsteht neben Zn^{2+} nunmehr elementarer Sauerstoff O_2. Wie die Analyse dieses Prozesses ergab, sind es auch hier wieder die Defektelektronen, die zur anodischen Oxydation des Halbleiters Anlaß geben. Die Defektelektronen können in diesem Halbleiter mit der großen Bandlücke überhaupt erst unter der Wirkung des Lichtes entstehen. Werden diese Defektelektronen durch das angelegte elektrische Feld an die Oberfläche befördert und reichern sich dort genügend an, so zerstören sie das Gitter unter Freisetzung des Sauerstoffs, nach einem Mechanismus, wie er in den folgenden Gleichungen beschrieben ist:

$$2\,ZnO + 4\,h\nu \rightarrow 2\,ZnO + 4\,e^- + 4\,h^+$$
$$O_s^{-2} + h^+ \rightarrow O_s^-$$
$$O_s^- + O_s^{-2} + h^+ \rightarrow (O{-}O)_s^{-2}$$
$$(O{-}O)_s^{-2} + h^+ \rightarrow (O{-}O)_s^-$$
$$(O{-}O)_s^- + h^+ \rightarrow O_2$$
$$2\,Zn_s^{2+} + aq. \rightarrow 2 \cdot Zn^{2+} \cdot aq.$$

$$2\,ZnO + 4\,h\nu \rightarrow 2\,Zn^{2+} \cdot aq. + O_2 + 4\,e^- \quad \text{Bruttoreaktion}$$

Ein ähnliches Verhalten zeigt das CdS, wo bei anodischer Polarisation unter Belichtung Cd-Ionen und elementarer Schwefel entsteht[23, 26]. Auch CdS ist ein *n*-Leiter, in dem Defektelektronen normalerweise nicht entstehen können.

Eine anodische Zersetzung ohne Belichtung kann jedoch auch bei Halbleitern mit großer Bandlücke eintreten, wenn man genügend hohe Spannungen an diese Elektroden anlegt. So steigt z. B. bei den von uns untersuchten ZnO- und CdS-Elektroden der Strom nach Überschreiten einer Spannung von 3 bis 5 Volt langsam an. Unter diesen Bedingungen werden in der Halbleiteroberfläche durch die Aufladung der Randschicht so hohe Feldstärken erreicht, daß eine Erzeugung von Defektelektronen durch innere Feldemission von Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband möglich wird. Dieser Prozeß wird erleichtert durch die Existenz von Störtermen innerhalb des verbotenen Energiebereiches, die in solchen Fällen als Generationszentren wirken können. Über den Ablauf solcher Prozesse an der Oberfläche ist jedoch noch sehr wenig bekannt.

Rolle der Defektelektronen und Einfluß der Bandlücke auf die Kinetik

Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Befunde demonstrieren die überragende Bedeutung der Defekt-

[23] R. Williams, *J. Chem. Physics 32* (1960) 1505.
[24] F. Lohmann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70* (1966) 87.
[25] H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc. 113* (1966) 1174.
[26] Ch. Roth, Diss. TH München 1967.

elektronen für die anodischen Prozesse an Halbleitern. Die Anreicherung von Defektelektronen, die mit der anodischen Polarisation verbunden ist, bewirkt in all diesen Beispielen eine Lockerung der Bindungen im Kristallgitter und ermöglicht dadurch einen oxydativen Abbau des Kristalls. Daß die Ansammlung von Defektelektronen in der Oberfläche den Abbau des Kristallgitters wesentlich erleichtert, kann man sich klarmachen anhand einer Betrachtung der energetischen Korrelationen für solche Prozesse, wie das in Abb. 14 aufgezeichnet ist.

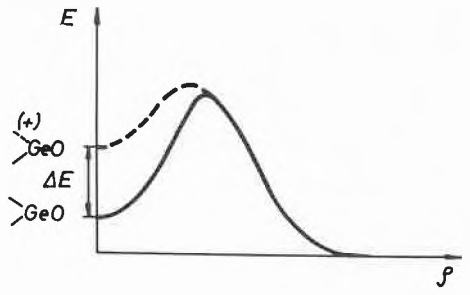


Abb. 14. Energiediagramm für den Abbau des Kristallgitters ohne und in Gegenwart eines Defektelektrons am Beispiel des Germaniums

In dieser Abbildung sind gegenübergestellt der Energieverlauf und die Ablösung eines Atoms vom Kristallgitter ohne und in Gegenwart eines Defektelektrons. Bei der Ablösung vom Gitter unter Zurücklassung eines Elektrons muß dieses Elektron energetisch in das Leitungsband angehoben werden, damit es vom Kristallverband aufgenommen werden kann. Diese Energie wird gespart, wenn das Defektelektron bereits in der Oberfläche vorhanden ist. In der Abbildung ist angenommen, daß der aktivierte Zustand für beide Prozesse ähnlich liegt, und mit dieser Annahme ergibt sich sofort, daß die Aktivierungsenergie für die Ablösung unter Zuhilfenahme von Defektelektronen um etwa einen Betrag in der Größenordnung der Bandlücke kleiner sein muß als die direkte Ablösung vom Gitter.

Danach leuchtet es unmittelbar ein, daß Halbleiter mit großer Bandlücke diesen oxydativen Abbau des Gitters überhaupt nicht erleiden können ohne die Zufuhr von Defektelektronen. Es wird auch der Befund verständlich, daß die Überführung von Elektronen in das Leitungsband um so unwahrscheinlicher wird, je größer die Bandlücke ist, so daß man verstehen kann, warum beim Ge mit einer Bandlücke von 0,6 bis 0,8 eV noch nahezu 50% des elektronischen Umsatzes über Elektronen erfolgt, während schon beim Si mit 1,2 eV und GaAs mit 1,4 eV Bandlücke der Anteil der Elektronen auf nahezu 0 zurückgeht. Bei den Halbleitern mit so großen Bandlücken wie ZnO oder CdS ist ein oxydativer Abbau ohne Defektelektronen überhaupt nicht mehr möglich. In diesem System spielen dann die gleichgewichtsfernen Zustände unter Belichtung die entscheidende Rolle für die Einleitung einer solchen oxydativen Zersetzung.

Redoxreaktionen

Allgemeines

Bei einer Redoxreaktion werden zwischen der Elektrode und einem Redoxsystem im Elektrolyten Elektronen ausgetauscht. Der maßgebliche Gesichtspunkt für das Verständnis der Natur eines solchen Elektronenaustausches betrifft die energetische Lage der Quantenzustände des Elektrons, zwischen denen ein solcher Elektronenübergang erfolgen kann. Ein Elektronenübergang zwischen zwei elektronischen Energiezuständen wird dann besonders wahrscheinlich, wenn sich diese beiden Quantenzustände auf gleicher Höhe befinden. Im andern Falle muß die resultierende Energiedifferenz abgeführt werden, was bei kleiner Energiedifferenz in Form von Schallquanten geschehen kann. Dies wird jedoch um so unwahrscheinlicher, je größer die Energiedifferenz zwischen den beiden Termen ist. Als Konsequenz muß man deshalb zunächst einen Überblick über die Lage der elektronischen Energieterme in der Elektrode und in dem Redoxsystem zu gewinnen suchen, um die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenübertragung diskutieren zu können.

Da die für den Elektronenaustausch in Betracht kommenden Energiezustände in einem Halbleiter sich auf zwei Energiebereiche verteilen, die scharf voneinander getrennt sind, ist es eine primäre Fragestellung für den Ablauf einer Redoxreaktion an einer Halbleiterelektrode, zu erfahren, in welchem Energiebereich der Elektronenübergang bevorzugt stattfindet. Es zeigte sich bereits bei den ersten Untersuchungen über den Ablauf von Redoxprozessen an Ge-Elektroden, daß beide Möglichkeiten vorkommen[27, 28, 29]. Die Untersuchungsmethoden, die zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten zur Verfügung stehen, sollen zunächst geschildert werden.

Experimentelle Methoden zum Nachweis der beteiligten Ladungsträger

1. *Begrenzung der Nachlieferung von Minoritäten*

Bei der anodischen Auflösung hatten wir bereits gesehen, daß sich die Beteiligung der Minoritäten am Elektrodenvorgang in einer Strombegrenzung entsprechend der maximalen Nachlieferung von Minoritätsträgern zur Oberfläche bemerkbar macht. Dieses Kriterium gilt auch für den Ablauf von Redoxprozessen. Danach muß sich die Beteiligung von Elektronen am Redoxprozeß in einer Begrenzung des Reduktionsstromes, also des kathodischen Stromes, am *p*-leitenden Material zu erkennen geben. Analog führt die Beteiligung von Defektelektronen zu einer Begrenzung des

[27] H. Gerischer und F. Beck, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) *13* (1957) 389.
[28] F. Beck und H. Gerischer, *Z. Elektrochem. 63* (1959) 943.
[29] Ju. W. Pleskov und B. N. Kabanov, *Doklady Akad. Nauk* USSR *123* (1958) 884.

Oxydationsprozesses, d.h. des anodischen Stromes, am *n*-leitenden Material, wie wir das schon für den anodischen Prozeß kennengelernt haben. Auch das Nichteintreten einer solchen Strombegrenzung kann als Kriterium für die Nichtbeteiligung der Minoritäten angesehen werden, wenn auch die Aussage in diesem Fall nicht so unmittelbar gesichert ist, weil es Komplikationen geben kann.

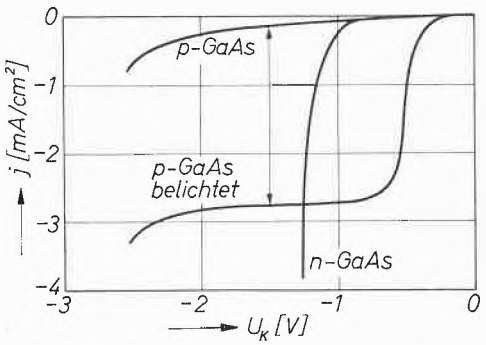


Abb. 15. Kathodische Strom-Spannungskurven an *n*- und *p*-leitendem GaAs in 2-*n* H_2SO_4. Photoeffekt am *p*-leitenden Material

Als Beispiel für eine solche Strombegrenzung am *p*-leitenden Material, die den Verbrauch von Leitungselektronen anzeigt, sind in Abb. 15 die Stromspannungskurven bei der Wasserstoffabscheidung für *n*- und *p*-leitendes GaAs gegenübergestellt. Die Strombegrenzung am *p*-leitenden Material ist deutlich erkennbar. Wie immer, wenn der Strom durch die Nachlieferung von Minoritätsträgern zur Oberfläche begrenzt wird, zeigt sich ein starker Anstieg des Grenzstromes unter Belichtung[30].

Daß die Reduktion von Fe^{3+}-Ionen nicht über das Leitungsband, sondern über das Valenzband verläuft, zeigt Abb. 16. Die dort aufgenommene Stromspannungskurve für das *p*-leitende GaAs zeigt zwar einen kathodischen Grenzstrom, der jedoch durch den Transport der Fe^{3+}-Ionen aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche bestimmt wird und dessen Größe daher nur von der Rührung, aber nicht von der Belichtung abhängt. Das direkte Kriterium zum Nachweis der Mitwirkung von Defektelektronen bei der Oxydation von Fe^{2+}-Ionen ist in diesem Fall nicht anwendbar, weil die Oxydation erst in einem Potentialbereich einsetzen kann, bei dem bereits die Auflösung des GaAs unter der Wirkung der Ansammlung von Defektelektronen in der Oberfläche mit so großer Geschwindigkeit abläuft, daß dieser Zusatzprozeß nicht mehr erkennbar wird.

Aber auch dann, wenn der Redoxprozeß nicht getrennt von der gleichzeitig ablaufenden anodischen Auflösung untersucht werden kann, läßt sich aus seiner Kopplung mit diesem anodischen Prozeß eine Aussage über den Mechanismus herleiten. Das gilt insbesondere für die Reduktion von Oxydationsmitteln an einer

[30] H. Gerischer und I. Mattes, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) *49* (1966) 112.

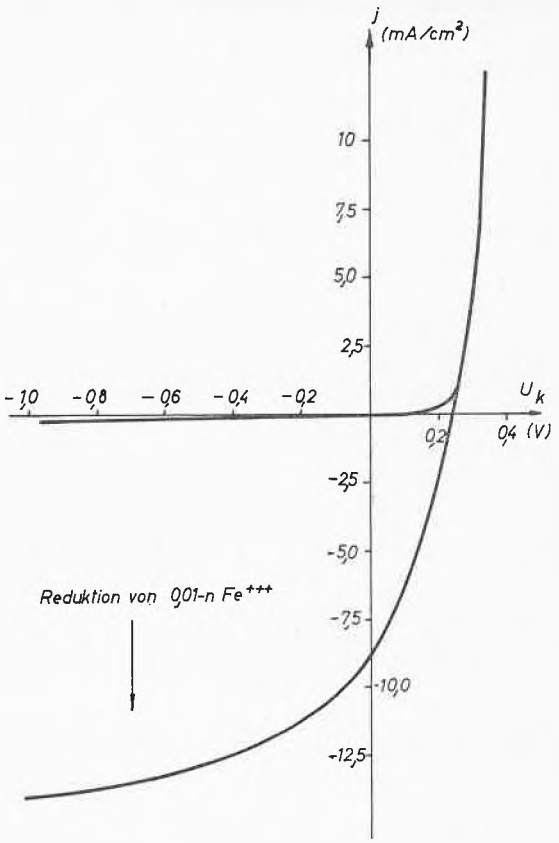


Abb. 16. Stromspannungskurve für die Reduktion von 0,01-*n* Fe^{+++} in 1-*n* H_2SO_4 an *p*-GaAs

Halbleiteroberfläche. Wenn dieser Reduktionsprozeß nämlich die Minoritäten erzeugt, die für die Oxydation des Halbleiters benötigt werden – das sind, wie wir gesehen haben, die Defektelektronen –, so erhöht sich dadurch die Auflösungsgeschwindigkeit bei den *n*-leitenden Materialien, bei denen sonst die Nachlieferung von Defektelektronen zur Oberfläche den Strom begrenzt[27, 28].

Ein solches Beispiel ist in Abb. 17 gegeben. Dort sind die Stromspannungskurven für die Oxydation von *n*-Ge gegenübergestellt den Stromspannungskurven, die man nach Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Fe^{3+} oder Ce^{4+}, mißt. In dem Bereich, in dem die Auflösung normalerweise noch nicht stattfindet, beobachtet man in Gegenwart der Oxydationsmittel einen kathodischen Reduktionsgrenzstrom, dessen Höhe vom Transport des Oxydationsmittels zur Oberfläche bestimmt wird und daher von der Rührung abhängt. Erreicht man den Potentialbereich, in dem die anodische Auflösung einsetzt, so steigt der Strom an einer Ge-Elektrode bis über den Sättigungswert an, der ohne Gegenwart des Oxydationsmittels auftritt. Die chemische Analyse des Reaktionsumsatzes ergibt in diesem Bereich, daß trotz dieses anodischen Stromes die Reduktion des Oxydationsmittels mit unverminderter Geschwindigkeit weiterläuft. Der gemessene Strom ist also die Resultierende aus zwei sich überlagernden Prozessen und setzt sich

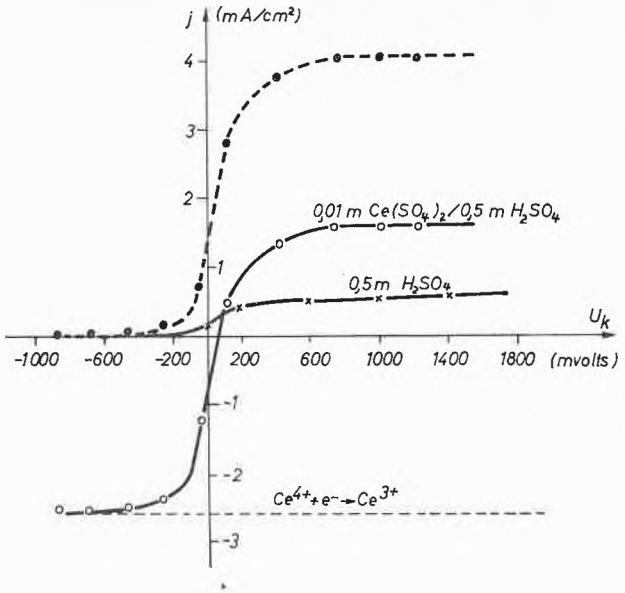


Abb. 17. Verlauf der Strom-Spannungskurven an *n*-leitendem Ge im Grundelektrolyten (0,5-*m* H_2SO_4) und in Anwesenheit von 0,01-*m* Ce^{4+}, das mit Grenzstromstärke nach dem Valenzbandmechanismus reduziert wird. Aufteilung der Kurve in anodischen und kathodischen Teilstrom (----)

zusammen aus einem größeren anodischen Auflösungsstrom und diesem Reduktionsgrenzstrom. Diese beiden Teilströme sind in Abb. 17 aufgetragen.

Die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit beweist daher eindeutig, daß die Reduktion solcher Oxydationsmittel über das Valenzband verläuft. Durch die gleichzeitige Reduktion werden Defektelektronen in die Oberfläche injiziert, die nunmehr für die anodische Auflösung des Ge zur Verfügung stehen. Daß der resultierende anodische Strom sich noch über den ursprünglichen Grenzstrom hinaus erhöht, liegt im Falle des Ge daran, daß bei der anodischen Auflösung noch ein Teil der Ladungsträger in Form von Elektronen abgeführt wird, so daß der Injektionsstrom der Defektelektronen noch um diesen Stromfluß über das Leitungsband verstärkt wird. Bei Halbleitern mit größerer Bandlücke, wie z.B. GaAs, ist eine solche Verstärkung des Injektionsstromes und dadurch bedingte Erhöhung des anodischen Auflösungsstromes nicht möglich, so daß hier der anodische Grenzstrom am *n*-leitenden Material auch in Gegenwart des Oxydationsmittels praktisch unverändert bleibt. Dann gibt erst die chemische Analyse des Stoffumsatzes Auskunft über die Teilstromspannungskurven.

2. *Transistor-Methode*

Eine sehr direkte Aussage über den Ablauf von Redoxreaktionen an Halbleitern erhält man mit einer Methode, auf die bereits im vorigen Abschnitt hingewiesen worden ist. Diese Methode wurde von BRATTAIN und GARRETT entwickelt[1] und entspricht in ihrem Schaltprinzip einem Transistor, in dem die Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt die Rolle des Emitters spielt.

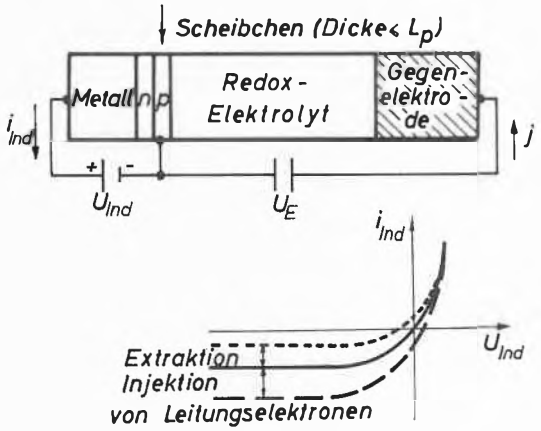


Abb. 18. Anordnung zum Nachweis von Elektronenübergängen im Leitungsband (*p*-Scheibchen)

In Abb. 18 ist das Prinzipschaltbild wiedergegeben. Man verwendet dazu ein sehr dünnes Scheibchen eines *n*- oder *p*-leitenden Materials, dessen Dicke in der Größenordnung der mittleren Diffusionslänge der Minoritäten in diesem Material liegen muß. An der einen Seite dieses Scheibchens wird ein *p*–*n*-Kontakt einlegiert. Die andere Seite wird mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht. Rings um das Scheibchen wird ein Ohmscher Kontakt gelegt, durch den dieses Scheibchen zur Basis dieser Schaltung wird. Dieses Scheibchen wird somit zum Bindeglied zwischen zwei Stromkreisen, die wie in einem Transistor durch den Transport der Minoritäten miteinander gekoppelt sind. Zwischen dem Basiskontakt und dem Elektrolyten kann man den normalen Ablauf von Stromspannungskurven studieren. Der Basiskontakt in Verbindung mit dem rückseitigen *p*–*n*-Übergang stellt eine Diode dar, die man unabhängig polarisieren kann, z.B. in Sperrichtung. Unter dieser Bedingung wird der Sperrstrom durch die Generation und den Transport der Minoritäten aus dem Innern der Scheibe zum *p*–*n*-Kontakt bestimmt. Schaltet man nun gleichzeitig den anderen Stromkreis zwischen Basiskontakt und Elektrolyt ein, so wird der durch den rückseitigen *p*–*n*-Übergang fließende Strom durch die Erzeugung oder den Verbrauch von Minoritäten in der elektrochemischen Reaktion verändert. Werden Minoritätsträger erzeugt, so diffundieren sie durch die dünne Scheibe zu dem *p*–*n*-Übergang und erhöhen dort den Sättigungsstrom; werden die Minoritäten verbraucht, so saugt die elektrochemische Reaktion einen Teil der Minoritätsträger ab und vermindert den rückseitigen Grenzstrom. In Abb. 18 ist diese Anordnung schematisch aufgezeichnet für ein *p*-leitendes Scheibchen, in der die Elektronen die Minorität darstellen, und die somit zum Nachweis von Elektronen benutzt werden kann. Die Abbildung zeigt zugleich die Stromspannungscharakteristik am rückseitigen *p*–*n*-Übergang mit seiner Beeinflussung durch die Injektion oder Extraktion von Elektronen an der Elektrodenseite. Die entsprechende An-

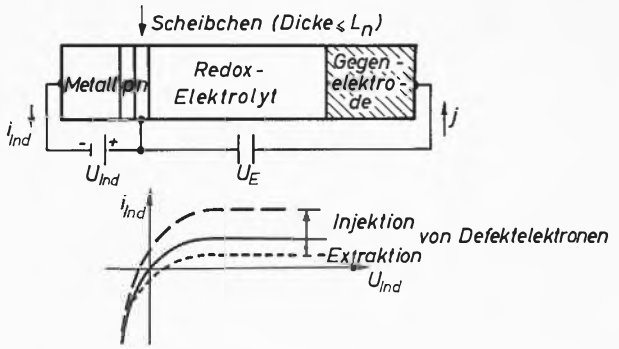


Abb. 19. Anordnung zum Nachweis von Elektronenübergängen im Valenzband (*n*-Scheibchen)

ordnung zum Nachweis der Teilnahme von Defektelektronen mit Hilfe eines *n*-leitenden Scheibchens zeigt Abb. 19.

Abb. 20 gibt ein Anwendungsbeispiel zum Beweis der Erzeugung von Defektelektronen bei der Reduktion von Fe^{3+}-Ionen an einer Ge-Elektrode. Bei Kenntnis der mittleren Diffusionslänge der Minoritätsträger in

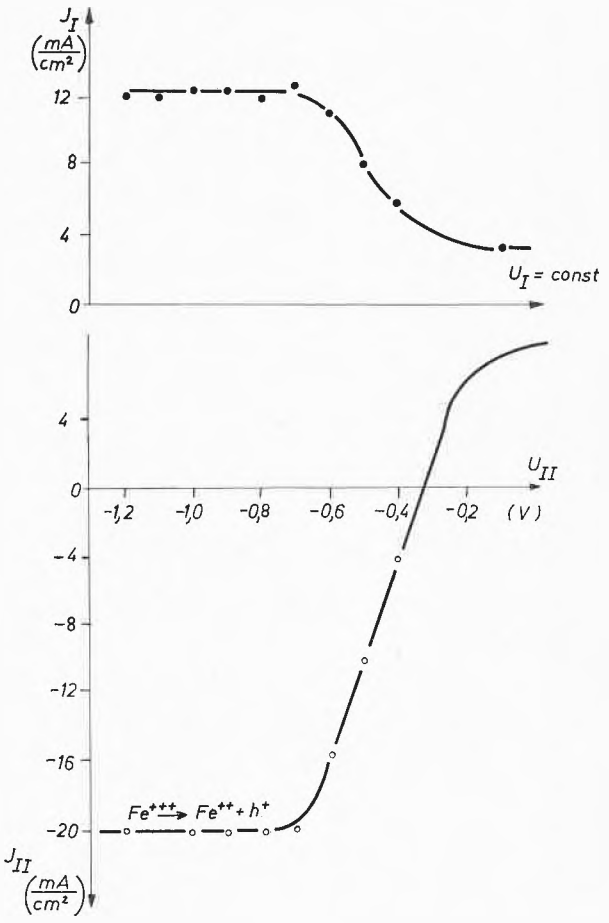


Abb. 20. Änderung des Auflösungsgrenzstromes J_I an einem *n*-Ge-Scheibchen in Abhängigkeit von der Polarisation der Rückseite. *Oben:* Indikationsstrom J_I (0,1-m H_2SO_4) bei konstanter Polarisation U_I im anodischen Grenzbereich. *Unten:* Reduktionsstrom J_{II} von 0,05-m K_3 [Fe(CN)$_6$] in 0,1-m NaOH bei der Polarisationsspannung U_{II}

diesem Scheibchen erlaubt diese Methode eine quantitative Erfassung des Anteils der Minoritäteninjektion. Da die Eigenschaften des Scheibchens allerdings durch das Einlegieren des *p*–*n*-Übergangs nicht unwesentlich verändert werden, muß man für die quantitative Auswertung eine Eichung vornehmen, die mit Hilfe der Erzeugung von Minoritätsträgern durch Belichtung erfolgen kann. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt zugleich voraus, daß man Scheibchen des betreffenden Halbleiters in einer Dicke herstellen kann, die in der Größenordnung der mittleren Diffusionslänge der Minoritäten liegt. Leider ist das bei vielen Halbleitern, insbesondere bei solchen mit größerer Bandlücke, nicht erreichbar, so daß man in den meisten Fällen doch auf die Anwendung der oben aufgeführten indirekten Verfahren angewiesen ist. Eine Variante dieses Verfahrens, bei der zwei Elektrolytkontakte an den Halbleiterscheibchen verwendet werden, wurde von Pleskow angegeben[31].

3. *Sonstige Verfahren*

Ein sehr wichtiges Hilfsmittel zum Studium der Beteiligung von Minoritäten ist schließlich noch die Ausnutzung des Photoeffektes[1, 3, 32]. Eine Erhöhung des betreffenden Reaktionsumsatzes unter Belichtung deutet auf die Beteiligung der Minoritäten an diesem Prozeß hin. Man muß allerdings in solchen Fällen überprüfen, ob sich wirklich die Geschwindigkeit des zu untersuchenden Prozesses erhöht hat und nicht etwa der gemessene Zusatzstrom durch eine parallele, andersartige elektrochemische Reaktion hervorgerufen wird.

Theorie der Elektronenübertragung

Aufgrund der oben geschilderten Experimente hat sich gezeigt, daß sowohl Elektronenübergänge im Valenzband wie auch im Leitungsband vorkommen. Eine theoretische Behandlung dieser Redoxprozesse sollte daher zumindest eine Vorhersage über die Art des bevorzugten Elektronenübergangs gestatten, auch wenn man eine quantitative Beschreibung noch nicht erhoffen kann. Eine solche Vorhersage gewinnt man in der Tat bereits mit einem sehr einfachen Modell, das im folgenden beschrieben werden soll[33, 34, 35].

Wir nehmen an, daß der Elektronenübergang mittels des Tunneleffektes zwischen zwei energetisch gleichwertigen Quantenzuständen erfolgt. Die Verteilung der Quantenzustände im Halbleiter liefert uns das Bändermodell. Im Elektrolyten stellen die Teilchen der redu-

[31] Ju. W. Pleskov, *Doklady Akad. Nauk* USSR *126* (1959) 111.
[32] Ju. W. Pleskov und V. Tyagai, *Doklady Akad. Nauk* USSR *141* (1961) 1135.
[33] H. Gerischer, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) *26* (1960) 223 und 325, *27* (1961) 48.
[34] R. R. Dogonadze und Yu. A. Chizmadzhev, *Doklady Akad. Nauk* USSR *144* (1962) 1077, *145* (1962) 849.
[35] V. G. Levich, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 4, S. 249, Interscience, New York 1966.

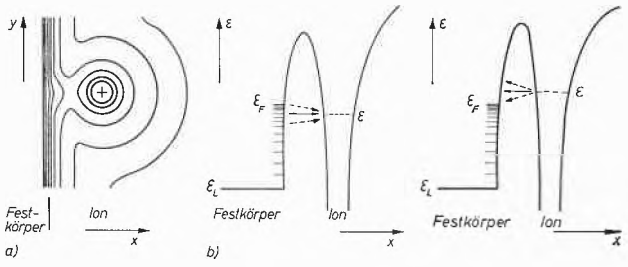


Abb. 21. Energiediagramm für den Elektronenübergang an der Phasengrenze nach dem Potentialtopfmodell

zierten Komponente die besetzten Elektronenterme dar, die der oxydierten Komponente die unbesetzten Terme. Ein Elektronenübergang kann jeweils zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Term im Elektrolyten und in der Elektrode auf gleicher energetischer Höhe erfolgen. Ein solcher Übergang ist in Abb. 21 durch eine Art von Potentialtopfmodell dargestellt.

Energieterme der Elektronen

Entscheidend für die Frage, ob der Übergang bevorzugt mit Termen des Valenzbandes oder des Leitungsbandes möglich ist, ist offenbar die Lage der elektronischen Energieterme im Redoxsystem des Elektrolyten relativ zu den Termen der Energiebänder im Halbleiter. Die Lage der Energieterme im Halbleiter wird in erster Näherung durch die Ablösearbeit eines Elektrons von den Bandkanten bestimmt. Wir wählen deshalb als Bezugspunkt für die elektronische Energie die Energie eines freien Elektrons in unendlicher Entfernung vom Festkörper. Diese Energie variiert zwar in gewissem Ausmaß durch veränderliche Dipolschichten an der Oberfläche des Festkörpers; das ist jedoch ein Effekt zweiter Ordnung, der sich in der Verschiebbarkeit des Voltapotentials widerspiegelt und von dem wir hier absehen wollen, indem wir diesen Potentialsprung in der Oberfläche als konstant ansehen.

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, müssen wir die Energieterme im Elektrolyten auf den gleichen Bezugspunkt beziehen, d.h. die Lage eines besetzten Energietermes wird durch die Elektronenaustrittsarbeit von einem Teilchen der reduzierten Komponente des Redoxsystems aus dem Elektrolyten heraus bestimmt. Ganz entsprechend ergibt sich die Lage der unbesetzten Energieterme im Redoxsystem durch die Elektronenaffinität eines Teilchens der oxydierten Komponente. Diese beiden Energien sind nicht gleichsetzbar, weil der normale Solvatationszustand in diesen beiden Zuständen des Redoxsystems unterschiedlich ist. Die genaue Überlegung ergibt[33], daß der Energieterm des besetzten Zustandes im Redoxsystem tiefer liegt als der Energieterm des unbesetzten Zustandes.

Diese Differenz läßt sich aufgrund des Franck-Condon-Prinzips erklären, da der Elektronenübergang selbst die Struktur der Umgebung des Ions zunächst unverändert hinterläßt, so daß nach der Umladung ein relativ ungünstiger Solvatationszustand resultieren muß. Aus diesem ungünstigen Solvatationszustand wird das entstandene oxydierte Teilchen durch thermische Fluktuationen in den günstigeren Solvatationszustand übergeführt, der auf die nunmehr veränderte Ladung angepaßt ist. Umgekehrt wird die Elektronenaffinität des oxydierten Zustandes dadurch verringert, daß sich das Elektron beim Übergang primär in eine Solvatumgebung begeben muß, die noch auf den Ladungszustand der oxydierten Komponente abgestimmt ist. Erst nach der Aufnahme des Elektrons erfolgt wieder aufgrund der thermischen Reorganisation der Umgebung die Anpassung an den Solvatzustand der reduzierten Komponente.

Man kann auf diese Weise leicht einsehen, daß ein Unterschied im vorher genannten Sinne zwischen den wahrscheinlichsten Energietermen der oxydierten und reduzierten Komponente besteht. In Wirklichkeit gibt es infolge der thermischen Fluktuation der Solvatstrukturen keinen scharfen Energiezustand der Elektronen im Elektrolyten, sondern die Zustände bewegen sich gemäß einer bestimmten Verteilungsfunktion um diesen wahrscheinlichsten Zustand herum. Bei einer bestimmten Energie, die für das Redoxsystem charakteristisch ist, erreichen die Verteilungsfunktionen für die oxydierte und die reduzierte Komponente den gleichen Wert. Diese Energie entspricht dem Fermi-Niveau der Elektronen in dem betreffenden Redoxsystem und bedeutet zugleich die mittlere freie Energie der Elektronen in dem Redoxsystem bei gleicher Konzentration der oxydierten und reduzierten Komponenten.

Dieser Betrag an freier Energie wird gewonnen, wenn sich ein Elektron aus dem Unendlichen an ein Teilchen der oxydierten Komponente in seinem normalen, wahrscheinlichsten Solvatzustand anlagert und anschließend das reduzierte Teilchen sich in den wahrscheinlichsten Solvatzustand der reduzierten Form umlagert. Diese folgenderweise formulierbare Reaktion

$$Ox^{+}_{solv,\,Ox} + e^{-}_{\infty} \rightleftharpoons Red_{solv,\,Red};\ \Delta^0 G = \boldsymbol{F} \cdot {}^0\varepsilon_F$$

steht in direktem Zusammenhang mit dem Redoxnormalpotential dieses Redoxsystems. Die auf das freie Elektron bezogene Energieskala für das Fermi-Potential entspricht allerdings nicht der üblichen Skala für Redoxreaktionen, weil das Elektron nicht aus einer Bezugselektrode, sondern aus dem wechselwirkungsfreien Zustand in unendlicher Entfernung dem Redoxsystem zugeführt wird. Das bedeutet jedoch gegenüber der normalen Skala der Redoxpotentiale, die auf eine bestimmte Bezugsreaktion bezogen ist, nicht mehr als eine relative Verschiebung der Energieskala um den Betrag der Elektronenaffinität des Bezugssystems gegenüber dem Elektron im Vakuum.

Die Reihenfolge der Redoxpotentiale wird dadurch nicht verändert; je größer die Elektronenaffinität un-

seres Redoxsystems ist, um so tiefer liegt das Fermi-Niveau dieses Redoxsystems. Entsprechend verschieben sich auch die um das Fermi-Niveau gruppierten wahrscheinlichsten Terme für den besetzten und unbesetzten Elektronenzustand. In Abb. 22 ist die Lage der Verteilungsfunktion für die Energieterme eines Redoxsystems gemäß solcher Überlegungen schematisch wiedergegeben.

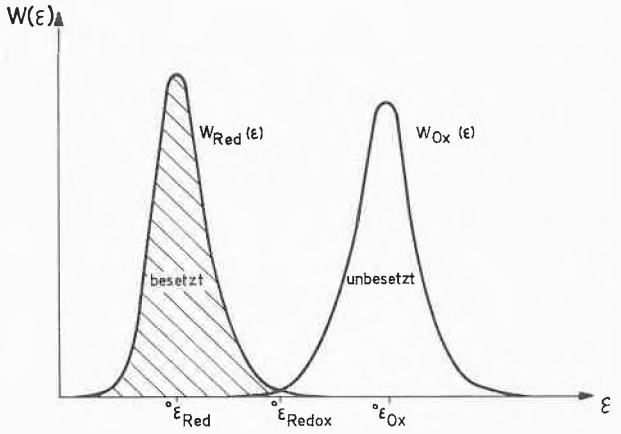


Abb. 22. Elektronische Energieverteilung im Redox-Elektrolyten

Bedingungen für Elektronenübertragung

Vergleichen wir die auf gleicher Höhe liegenden Energieterme des Redoxsystems und die Elektronenniveaus in den beiden Energiebändern des Halbleiters, so werden wir zwei verschiedene Situationen erwarten können, die in Abb. 23 skizziert sind[4, 33]. Wenn das Fermi-Niveau im Redoxsystem sich in der Höhe oder in der Nähe der unteren Kante des Leitungsbandes befindet, so muß eine wesentlich stärkere Überlappung der Verteilungsfunktionen zwischen den Energietermen im Redoxsystem mit den Termen des Leitungsbandes erfolgen. Ist die Situation dagegen so, daß das Fermi-Niveau des Redoxsystems näher beim Valenzband liegt, so erfolgt eine stärkere Überlappung der Verteilungsfunktionen zwischen Redoxsystem und Valenzband. Im ersteren Falle ist daher eine Bevorzugung des Übergangs zwischen den Leitungselektronen und dem Redoxsystem zu erwarten, im zweiten Fall eine Bevorzugung des Übergangs zwischen Elektronen des Valenzbandes und dem Redoxsystem.

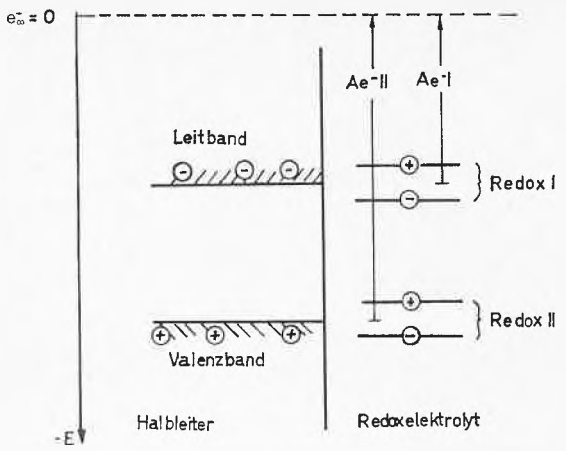


Abb. 23. Energieschema für Elektronenübergang. Die Terme im Elektrolyten zeigen den Schwerpunkt der Verteilungsfunktion, die in Abb. 22 gezeigt ist. Ae^- entspricht der mittleren Elektronenaustrittsarbeit

Da die relative Lage der Elektronenenergieterme im Redoxsystem durch die Skala der Redoxpotentiale bestimmt wird und, wie wir vorher ausgeführt hatten, die Energieterme in einem stark oxydierenden Redoxsystem, d.h. einem System mit hohem Redoxpotential, relativ tief liegen, die Energieterme eines mehr reduzierenden Systems mit einem negativeren Redoxpotential höher liegen, wird man erwarten dürfen, daß Redoxsysteme mit hohem Redoxpotential bevorzugt einen Elektronenaustausch mit dem Valenzband zeigen, Redoxsysteme mit niedrigem Redoxpotential dagegen den Elektronenübergang mit dem Leitungsband bevorzugen.

Das entspricht nun genau den experimentellen Befunden, wofür als Beispiel die Resultate von Redoxreaktionen an Ge-Elektroden aufgeführt seien[28]. Die Tabelle in Abb. 24 faßt eine größere Zahl von Untersuchungen über den Ablauf von Redoxreaktionen zusammen. Die darin aufgeführten Redoxsysteme sind nach

Redox-System	Elektrolyt	Formalpotential U_k (Volt)	Reaktionsablauf	Elektronenübergang im
MnO_2/MnO_4^-	1-*n* H_2SO_4	+ 1,38	Reduktion	Valenzband
Ce^{+++}/Ce^{++++}	1-*n* H_2SO_4	+ 1,15	Reduktion	Valenzband
$C_6H_4(OH)_2/C_6H_4O_2$	1-*n* H_2SO_4	+ 0,70	Reduktion	Valenzband
HNO_2/HNO_3	–	+ 0,65	Reduktion	Valenzband
Fe^{++}/Fe^{+++}	1-*n* $HClO_4$; 1-*n* H_2SO_4	+ 0,40	Reduktion	Valenzband
$[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,1-*n* H_2SO_4	+ 0,28	Reduktion und Oxydation	Valenzband
V^{+++}/VO^{++}	1-*n* H_2SO_4; 1-*n* HCl	+ 0,02	keine Reaktion	?
H^+/H_2	1-*n* H_2SO_4	— 0,28	Reduktion	Leitband
Ti^{+++}/TiO^{++}	1-*n* HCl	— 0,19	keine Reaktion	?
V^{++}/V^{+++}	0,1-*n* H_2SO_4	— 0,59	Oxydation	Leitband
Cr^{++}/Cr^{+++}	0,1-*n* HCl	— 0,70	(?) keine Reaktion	?
$C_2O_4^{--}/CO_2$	0,1-*n* HCl	— 0,77	Oxydation	Leitband

Abb. 24. Redoxreaktionen an Germanium

ihren Normalpotentialen geordnet. Man erkennt, daß in der Tat Redoxsysteme mit hohem Redoxpotential den Elektronenübergang im Valenzband bevorzugen, Redoxsysteme mit negativem Redoxpotential dagegen durch einen Elektronenübergang im Leitungsband gekennzeichnet sind. In einer Reihe von Systemen erfolgt überhaupt kein nachweisbarer Elektronenübergang; das dürften solche Systeme sein, bei denen die bevorzugten Elektronenterme gerade innerhalb der Bandlücke, d.h. im verbotenen Energiebereich des Halbleiters, liegen oder die Übergangswahrscheinlichkeit zu klein ist.

Ausblick

Die hier in groben Umrissen ausgeführte Theorie konnte selbstverständlich nur die allgemeinsten Züge aufzeigen. Im einzelnen gibt es eine große Zahl von Komplikationen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Es soll nur noch bemerkt werden, daß das hier aufgezeichnete Bild insofern unvollständig ist, als auch noch Elektronenübergänge zu sogenannten Oberflächenzuständen am Halbleiter vorkommen. Diese Oberflächenzustände liegen energetisch innerhalb des verbotenen Bereiches und spielen anscheinend bei Halbleitern mit großer Bandlücke eine erhebliche Rolle für den Ablauf von Redoxreaktionen[36]. Diese energetische Korrelation zwischen möglichen Elektronenübergängen zu einem Halbleiter und der Lage der Energieterme hat sich neuerdings auch für das Verständnis elektrochemischer Prozesse an organischen Halbleitern bzw. an Isolatoren bewährt, wo man genau die gleichen Unterschiede in der Wirkung von Redoxsystemen für die Injektion von Ladungsträgern je nach der Lage ihrer Energieniveaus beobachten konnte[37]. Dieses Prinzip hat damit sehr weitreichende Konsequenzen für das Verständnis elektrochemischer Phasengrenzreaktionen, und die hier geschilderten Erfahrungen unterstreichen eindrucksvoll die besondere Schlüsselstellung, welche den Halbleitern für das Verständnis von Oberflächenprozessen an Festkörpern zukommt.

[36] H. Gerischer und I. Mattes, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) *52* (1967) 60.
[37] W. Mehl, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69* (1965) 583.

Die Isomeren des Dischwefeldifluorids*

Von F. Seel
Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Summary

No reliable details concerning disulphur difluoride have been known until very recently, when the two isomers of this compound were discovered. In this review a survey on the present knowledge of the physical and chemical properties of thiothionyl fluoride, SSF_2, and difluorodisulfane, FSSF, is given.

A. Einleitung

In der Literatur findet man Angaben über fünf binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen: S_2F_2, SF_2, SF_4, S_2F_{10} und SF_6. Hinter SF_2 steht häufig ein Fragezeichen. Es ist aber auch über das andere Schwefelfluorid niedrigen Fluorgehalts, S_2F_2, bis vor kurzem nichts Genaues bekannt gewesen, obgleich aus einer Versuchsangabe von Davy[1] geschlossen werden muß, daß es schon vor mehr als hundertfünfzig Jahren hergestellt worden ist und an seiner Existenz auf Grund einer ersten Beschreibung seiner Eigenschaften durch Gore[2] seit nahezu hundert Jahren nicht gezweifelt werden konnte. Das, was bis zum Ende des vergangenen Jahrzehnts über Dischwefeldifluorid veröffentlicht worden ist, enthält sehr viele Widersprüche[3]. So divergieren schon die Angaben vieler Autoren hinsichtlich des Siedepunktes (vgl. Tabelle 1). Offensichtlich hatten Centnerszwer und Strenk[4] sowie Trautz und Ehrmann[5] vorwiegend SiF_4, Ruff und Jaenckner[6] SF_4 in Händen. Cady[9] schreibt in den *Advances in Inorganic Chemistry* in seinem Artikel «Fluorine containing compounds of sulphur»: If the reader is now confused about S_2F_2 and SF_2, he is in the same position as the writer.

Tabelle 1. Ältere Angaben über Siedepunkte des Dischwefeldifluorids im Vergleich zu den Siedepunkten von Siliciumtetrafluorid und Schwefeltetrafluorid

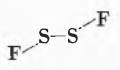
Verbindung	Siedepunkt °C	Autoren
S_2F_2	−99	Centnerszwer und Strenk[4]
	−95 bis −85	Trautz und Ehrmann[5]
	−38	Ruff und Jaenckner[6]
	−30	Dubnikov und Zorin[7]
SiF_4	−96	
SF_4	−38	Brown und Robinson[8]

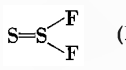
* Eingegangen am 16. September 1967.
[1] H. Davy, *Philos. Trans. Roy. Soc. London 103* (1813) 277.
[2] G. Gore, *Chem. News 24* (1871) 291.
[3] Insbesondere gilt dies auch für den Artikel über Dischwefeldifluorid in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 9* (1963) Teil B, Lfg. 3, S. 1699–705.
[4] M. Centnerszwer und C. Strenk, *Ber. dtsch. chem. Ges. 56* (1923) 2249.
[5] M. Trautz und K. Ehrmann, *J. prakt. Chem.* (2) *142* (1935) 79.
[6] O. Ruff, *Angew. Chem. 46* (1933) 739; W. Jaenckner, Diss. TH Breslau 1933.
[7] L. M. Dubnikov und N. I. Zorin, *J. allg. Chem. 17* (1947) 185, *Chem. Abstr. 42* (1948) 51.
[8] F. Brown und P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* (London) *1955*, 3147.
[9] G. H. Cady, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, New York 1960, Band 2, S. 115.

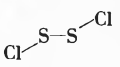
Hochentwickelte Versuchstechniken in der Handhabung empfindlicher und aggressiver Stoffe und insbesondere der Einsatz der neuzeitlichen elektronischen Großgeräte der instrumentellen analytischen Chemie ermöglichten in den letzten fünf Jahren auch die Lösung des Rätsels der Verbindung S_2F_2, eines der letzten Probleme innerhalb der Gruppe der flüchtigen binären Verbindungen. Das überraschende Ergebnis dieser Bemühungen war ein *Isomerenpaar*, das unabhängig von Mikrowellenspektroskopikern der Havard-Universität [10–12] und durch präparative sowie IR-spektroskopische Untersuchungen in den Laboratorien des Verfassers [13–17] gefunden worden ist.

B. Molekülstruktur und physikalische Eigenschaften

Von den beiden isomeren Formen des Dischwefeldifluorids hat die eine (I) die C_2-Struktur des Disulfans bzw. des als Dichlorsulfan (III) erkannten Dischwefeldichlorids, die andere (II) die C_S-Struktur des Thionylfluorids (IV):


(I)


(II)


(III)

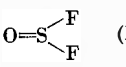

(IV)

Tabelle 2. Molekulare Daten und physikalische Eigenschaften der beiden isomeren Dischwefeldifluoride

	FSSF	SSF_2	Differenz
d(SS) Å	1,888[12]	1,860[10]	+ 0,028
d(SF) Å	1,635[12]	1,598[10]	+ 0,037
∢ (SSF)°	108,3[12]	107,5[10]	
∢ (FS_2F)°	87,9[12]		
∢ (FSF)°		92,5	
f(SS) dyn/cm	3,629[18]	4,970[18]	
f(SF) dyn/cm	3,279[18]	3,541[18]	
μD	1,45	1,03	
Siedepunkt °C	+ 15[19]	− 10,6[15]	+ 25,6
Schmelzpunkt °C	− 133[19]	− 164,6[15]	+ 31,6
ΔH_S kcal/Mol	5,97[19]	5,45[15]	
ΔS_S kcal/Grad·Mol	20,7[19]	20,8[15]	
C_p (298 °K)	15,3[21]	9,934[20]	+ 5,4
$S°$ (298 °K)	69,30[21]	69,45[20]	− 0,15
$H°_{298} - H°_0$ kcal/Mol	3,348[21]	3,208[20]	+ 0,140
$-(F°_{298} - H°_0)$ kcal/Mol	17,312[21]	17,498[20]	− 0,186

So kann man die beiden Isomeren als *Difluordisulfan und Thio-* oder *Thionothionylfluorid* bezeichnen. Beim Experimentieren mit Dischwefelfluorid ergibt sich ganz eindeutig, daß Thiothionylfluorid das bei Raumtemperatur beständigere Isomere ist; bezüglich der Stabilität der kettenförmigen und der verzweigten Atomanordnung liegen die Verhältnisse bei den beiden Fluorverbindungen also gerade umgekehrt wie bei den ebenfalls denkbaren Isomeren des Dischwefeldichlorids.

Tabelle 3. Vergleich der Daten von Molekülen mit Schwefel-Schwefel- und Schwefel-Fluor-Bindungen

	S_2	HSSH	FSSF	ClSSCl	SF_4	SF_6
d(SS) Å	1,89[22]	2,05[22]	1,89[12]	1,97[23]		
d(SF) Å			1,635[12]		1,545[24]	1,58[25]
ν(SS) cm^{-1}		509[26]	610[17]	538[24]	1,646	
f(SS) dyn·cm^{-1}		2,54[18]	3,63[18]			

Über die molekularen Daten von FSSF und SSF_2 vermittelte die Molekülspektroskopie eingehende Informationen (vgl. Tabelle 2); z. B. sind die Bindungsabstände in FSSF etwas größer als bei SSF_2. Interessant sind Vergleiche der Moleküldaten von FSSF und HSSH sowie ClSSCl einerseits (Tabelle 3) und von SSF_2 mit OSF_2 und SSO (Dischwefeloxyd) andererseits (Tabelle 4).

Tabelle 4. Vergleich der Moleküldaten des Thiothionylfluorids mit den Daten verwandter Verbindungen

	SSF_2	OSF_2	SSO	S_2
d(SS) Å	1,860[10]		1,884[28]	1,89[21]
d(SF) Å	1,598[10]	1,585[28]		
∢ (FSF)°	92,5[10]	92,8[28]		
∢ (FSS[O])°	107,5[10]	106,8[28]		
f(SS) dyn·cm^{-1}	4,92[18]		4,48[18]	
f(SF) dyn·cm^{-1}	3,54[18]	4,05[18]		

Auffallend ist der kurze Abstand der Schwefelatome des FSSF-Moleküls im Vergleich zu HSSH und die große Länge der SF-Bindung: der Abstand der Schwefel- und Fluoratome ist sogar noch größer als im Schwefelhexafluorid und etwa so groß wie bei den vom Schwefel entfernteren Fluoratomen des Schwefeltetrafluorids. Auf eine besonders starke Bindung zwischen den Schwefel-

[10] R. L. Kuczkowski und E. B. Wilson jr., *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2028.
[11] R. L. Kuczkowski, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3047.
[12] R. L. Kuczkowski, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 3617.
[13] F. Seel und D. Gölitz, *Chimia 17* (1963) 207.
[14] F. Seel und R. Budenz, *Chimia 17* (1963) 335.
[15] F. Seel und D. Gölitz, *Z. anorg. allg. Chem. 327* (1964) 32.
[16] F. Seel, R. Budenz und D. Werner, *Chem. Ber. 97* (1964) 1369.
[17] F. Seel und R. Budenz, *Chem. Ber. 98* (1965) 251.
[18] W. Sawodny, Privatmitteilung.
[19] R. D. Brown, F. R. Burden und G. P. Pez, *Chem. Comm. 1965*, 277.
[20] R. D. Brown, G. P. Pez und M. F. O'Dwyer, *Austral. J. Chem. 18* (1965) 627.
[21] B. J. McBride, S. Heimel, J. G. Ehlers und S. Gordon, NASA-*Report SP-3001* (1963) 276.
[22] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1962, 2. Auflage, S. 405, 412, 418.
[23] E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan 31* (1958) 130.
[24] W. M. Tolles und W. D. Gwinn, *J. Chem. Physics 36* (1962) 1119.
[25] H. Braune und S. Knoke. *Z. physik. Chem. B 21* (1933) 297.
[26] N. Zengin und P. A. Gignère, *Canad. J. Chem. 37* (1959) 632.
[27] F. Fehér, W. Lane und G. Winkhaus, *Z. anorg. allg. Chem. 288* (1956) 113; F. Fehér und M. Baudler, *Z. Elektrochem. angew. Chem. 47* (1941) 844.
[28] D. J. Meschi und R. J. Myers, *J. Molecul. Spectroscopy 3* (1959) 405.
[29] R. C. Ferguson, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 850.

atomen des Difluorsulfans deutet auch die Verschiebung der IR-Absorptionsbande, welche der Valenzschwingung der beiden Schwefelatome zuzuordnen ist, gegen hohe Wellenzahlen. Man kann den kurzen Abstand der Schwefelatome und die offensichtlich sehr starke Federkraft mit der Ausbildung einer «Doppelbindung» erklären, welche durch die elektronenabziehenden Fluoratome möglich wird: F–S–S–F ↔ $\overset{\ominus}{F}$ S=$\overset{\oplus}{S}$–F. Die Moleküldaten des Thiothionylfluorids sind denen des Thionylfluorids außerordentlich ähnlich. Der Abstand der Schwefelatome deutet ebenfalls auf eine Mehrfachbindung und entspricht der im Dischwefeloxydmolekül. Die Umwandlungspunkte des Thiothionylfluorids lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten ermitteln. Der extrapolierte Siedepunkt des Difluordisulfans erscheint für eine Schwefel-Fluor-Verbindung anomal hoch, jedoch ist andererseits auch der des Dischwefeldichlorids sehr hoch. Aus den Dampfdruckkurven des Thiothionylfluorids ergaben sich dessen Verdampfungswärme und -entropie. Die von Brown, Burden und Pez[19] angegebene Dampfdruckkurve des Difluordisulfans stimmt gut mit der von Seel und Budenz bestimmten überein. Die Untersuchung der Gasphase zeigte jedoch, daß sich FSSF bereits bei wenigen cm Quecksilberdrucken in SSF_2 umwandeln kann. (Es wurde zunächst an eine Molekülverbindung gedacht[30].) Jedenfalls unterscheiden sich SSF_2 und FSSF in ihrer Flüchtigkeit so stark, daß sie durch fraktionierte Verdampfung im Vakuum oder Stickstoffstrom voneinander getrennt werden können.

C. Darstellung und chemisches Verhalten

S_2F_2 kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Die Umsetzung von *Schwefeldampf* mit *Silber-* oder *Quecksilberfluorid* ist der rationelle Weg zu *Difluordisulfan*, das bei dieser Reaktion sicher als Primärprodukt neben durch partielle Verdampfung abtrennbarem *Thiothionylfluorid* und *Schwefeltetrafluorid* gebildet wird. (SSF_2 und SF_4 entstehen offensichtlich durch Zersetzung des weiteren Primärproduktes *Schwefeldifluorid*, SF_2.) Bei extrem niedrigen Drucken entstehen in geringer Menge auch ölige, schwer flüchtige *Difluorpolysulfane*. Sofern die sehr hygroskopischen Metallfluoride nicht völlig wasserfrei sind, ist das durch Kühlung mit flüssiger Luft erhaltene Kondensat durch Dischwefelmonoxyd, S_2O, karminrot und wird dann beim Erwärmen offensichtlich durch Bildung von niedrig molekularem Schwefel hell bis tief blau. Ein Gemisch aus FSSF und SSF_2 – bei höheren Temperaturen vorwiegend SSF_2 – wird durch Umsetzen von Dischwefeldichlorid mit Silber-, Quecksilber- oder aktivem Kalium-Fluorid erhalten, welches durch thermischen Abbau von Kaliumfluorosulfit dargestellt werden kann. KSO_2F selbst liefert bei der Umsetzung mit S_2Cl_2-Dampf ein durch Destillation nicht zu trennendes Gemisch aus Thiothionylfluorid und Schwefeldioxyd. Eine weitere Bildungsweise des Thiothionylfluorids ist in der Umsetzung von Schwefel mit Stickstofftrifluorid begründet[31]:

$$NF_3 + 3\,S \rightarrow S_2F_2 + NSF$$

Durch Umsetzen von Dischwefeldichlorid mit Fluorwasserstoff kann S_2F_2 nicht erhalten werden.

Chemisch besonders gut untersucht ist das bei Raumtemperatur stabilere Isomere *Thiothionylfluorid*, welches mindestens auf 250 °C erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern. Trotzdem ist SSF_2 eine thermodynamisch unbeständige Verbindung: Durch Katalysatoren wie Fluorwasserstoff oder Bortrifluorid wird es augenblicklich in Schwefel und Schwefeltetrafluorid umgewandelt. Diese für die präparative Darstellung reinsten Schwefeltetrafluorids sehr vorteilhafte Reaktion ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Zunächst sollte man ja erwarten, daß Thiothionylfluorid – ähnlich wie Thiosulfat – in Schwefel und *Schwefeldifluorid*[32] zerfällt:

$$SSF_2 \rightarrow S + SF_2$$

Auffällig ist auch, daß der Schwefel, wenn nur Spuren von HF zugegen sind, schön kristallisiert anfällt, wobei offensichtlich das Stadium der monoklinen Form durchlaufen wird. Es ist überraschend, daß eine Reaktion, in deren Bruttogleichung sehr hohe Molzahlen auftreten, so einheitlich verläuft:

$$16\,S_2F_2 \rightarrow 3\,S_8 + 8\,SF_4$$

Trotz ihrer verschiedenen Strukturen verhalten sich Thiothionylfluorid und Dichlorsulfan chemisch sehr ähnlich. So ergibt die *Hydrolyse* mittels reinen Wassers außer Fluorwasserstoff Tetra-, Penta- sowie Hexathionsäure und Schwefel, mit Alkalihydroxyd-Lösungen neben Fluorid hauptsächlich Thiosulfat und Schwefel. Das schwefelhaltige Hauptprodukt der Umsetzung mit einer Hydrogensulfit-Lösung ist Trithionat. Die Hydrolyseprodukte deuten auch im Falle des Dischwefeldifluorids darauf hin, daß thioschweflige Säure, $SS(OH)_2$, Dischwefel- sowie Schwefeldihydroxyd, HOSSOH und HOSOH, Zwischenstoffe sind. (Das Primärprodukt der Hydrolyse in der Gasphase ist wahrscheinlich Dischwefeloxyd, S_2O.) Das gleichartige Verhalten von SSF_2 und ClSSCl ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die Hydrolysereaktionen über die «Heterolyse»-Produkte $S_2F^{\oplus}$ bzw. $S_2Cl^{\oplus}$ verlaufen, welche eine identische Struktur haben. Auch bezüglich des Verhaltens gegen-

[30] Neuere Untersuchungen ergaben, daß FSSF und SSF_2 oberhalb ihres Schmelzpunktes unter teilweiser Umwandlung ineinander verglasen.

[31] O. Glemser, U. Biermann, J. Knaak und A. Haas, *Chem. Ber. 98* (1965) 446.

[32] Diese Reaktion soll nach O. Glemser, W. D. Heussner und A. Haas *(Naturwiss. 50* [1963] 402) tatsächlich stattfinden. Offensichtlich handelt es sich hierbei um einen Irrtum.

über Ammoniak sind sich SSF_2 und ClSSCl sehr ähnlich. Die tiefdunkle Verfärbung des Reaktionsgemisches und offensichtlich sehr viele Umsetzungsprodukte deuten auf einen sehr komplizierten Reaktionsverlauf. Aus dem entstehenden Gemisch konnten N_4S_4 und Heptaschwefelimid, S_7NH, isoliert werden.

FSSF und SSF_2 reagieren bei tiefen Temperaturen und niedrigen Gasdrucken nur oberflächlich mit Glas, stärker aber bei Normaltemperatur und Normaldruck. Auch graduelle Unterschiede bezüglich der Umsetzung mit Normalglas, Geräte-(Pyrex-)Glas und Quarzglas sind sehr deutlich. Je höher der Alkaligehalt, d. h. je geringer die Vernetzung des Glases ist, um so rascher und stärker wird es angegriffen. Wasser und Fluorwasserstoff wirken als Katalysatoren. Offensichtlich können zwei Reaktionsmechanismen ablaufen, welche dies erklären:

a)
$$2S_2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + 2S_2O \rightarrow S + SO_2$$
$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

b)
$$2S_2F_2 \rightarrow 3S + SF_4$$
$$2SF_4 + 2H_2O \rightarrow 2SOF_2 + 4HF$$
$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Der zweite Vorgang spielt sich insbesondere in der kondensierten Phase ab. Bei Partialdrucken unterhalb 10 mm Hg und Temperaturen unterhalb −50 °C kann S_2F_2 durchaus auch in Apparaturen aus Geräteglas hergestellt und gehandhabt werden. (Sofern diese Vorbedingungen nicht erfüllt werden können, muß in Apparaturen aus Nickel, Sonderstählen oder Polytetrafluoräthylen bzw. besser Polytrifluorchloräthylen gearbeitet werden.)

Thiothionylfluorid verbrennt nach der Entzündung mit fahlblauer Flamme zu SO_2, SOF_2 und SO_2F_2. Auch durch Stickstoffdioxyd wird es bei höherer Temperatur oxydiert. Ein flüssiges Gemisch von SSF_2 und NO_2 ist überraschenderweise sehr reaktionsträge; erst im Verlaufe von Tagen setzt es sich zu Nitrosylfluorosulfat um. Diese Reaktion war ein erster Hinweis auf ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht mit einem zweiten Isomeren FSSF:

$$(SSF_2 \rightleftarrows FSSF) + 6NO_2 \rightarrow 2NO^+SO_3F^- + 4NO$$

Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sowie Tetramethylammoniumchlorid, -bromid und -jodid setzt sich eine Lösung von SSF_2 in flüssigem Schwefeldioxyd zu S_2Cl_2, S_2Br_2 und Schwefel und Jod um. Ein Hinweis auf die Bildung des S_2Cl_2-Isomeren Thiothionylchlorid, $SSCl_2$, ergibt sich hierbei nicht. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich $OSCl_2$ mittels flüssigen Fluorwasserstoffs zu OSF_2, S_2Cl_2 nicht aber ebenso zu S_2F_2 umsetzen läßt.

Bei der Umsetzung von Thiothionylfluorid mit Schwefelwasserstoff bilden sich neben mehr oder minder reichlich entstehendem Schwefel ölige Flüssigkeiten mit sehr hohem Schwefel- und niedrigem Fluorgehalt. Offensichtlich handelt es sich hierbei um langkettige *Difluorpolysulfane*, S_xF_2. Die anscheinend äußerst unbeständigen Anfangsglieder dieser Homologenreihe mit $x > 2$ ließen sich durch Umsetzen der entsprechenden Dichlorsulfane mit Kaliumfluorid oder Kaliumfluorsulfinat nicht erhalten; an ihrer Stelle entstanden Thiothionylfluorid und Schwefel.

Als Flüssigkeiten reagieren Thiothionylfluorid und Dichlorsulfan miteinander unter partiellem Austausch der Halogenatome. Es entstehen dabei aber nicht die beiden zu erwartenden isomeren Dischwefelchlorfluoride,

$$SSF_2 + ClSSCl \rightarrow SS\overset{F}{\underset{Cl}{}} + ClSSF$$

sondern es bildet sich – neben Difluordisulfan – nur *eine* neue Verbindung, die auf Grund der Lage ihres F^{19}-Resonanzsignals das *Fluorchlordisulfan* FSSCl sein muß. An einem denkbaren Gleichgewicht zwischen den sechs Verbindungen FSSF, FSSCl, ClSSCl, SSF_2, SSFCl und $SSCl_2$ können also die letzten beiden nur in sehr geringer Konzentration beteiligt sein[33].

Versuche mit FSSF können nur bei tiefen Temperaturen und in der Gasphase bei niederen Drucken ausgeführt werden. Eine charakteristische Reaktion, welche die beiden Isomeren voneinander unterscheidet (und die Reindarstellung des Thiothionylfluorids ermöglicht) ist die Umsetzung des Difluorsulfans mit Stickstoffdioxyd. Interessant ist auch, daß FSSF mit einer blanken Kupferoberfläche sehr rasch zu einem abblätternden schwarzen Produkt reagiert, SSF_2 dagegen langsamer unter Bildung einer samtschwarzen, festhaftenden Schicht. (Difluordisulfan kann deshalb in Apparaturen aus Kupfer nicht dargestellt werden.)

D. Analyse und Spektroskopie

Die Anwesenheit von Dischwefeldifluorid in einem Gemisch von Schwefel-Fluor-Verbindungen erkennt man leicht an der Abscheidung von Schwefel auf der Innenwand von Glasgefäßen. Die Zersetzung von S_2F_2 an Glas- oder Quarzpulver bei höheren Temperaturen (≈ 300 °C)

$$2S_2F_2 + SiO_2 \rightarrow 3S + SO_2 + SiF_4$$

ergibt auch eine Möglichkeit für seine quantitative Analyse.

FSSF und SSF_2 unterscheiden sich durch ihr Massenspektrum[10, 12, 17] bezüglich der Häufigkeit aller Fragmente (vgl. Tabelle 5). Die rasche qualitative Beurteilung der Zusammensetzung gasförmiger Gemische der S_2F_2-Isomeren ermöglicht eine IR-spektroskopische Untersuchung, da sich die IR-Spektren[17] der beiden Verbin-

[33] Unveröffentlichte Untersuchungen von E. HEINRICH.

Tabelle 5. 70-eV-Massenspektren der isomeren Dischwefeldifluoride (die Häufigkeitsangaben beziehen sich auf den prozentualen Anteil der schwefelhaltigen Teilchen)

Teilchen	Häufigkeit SSF_2	FSSF
$S_2F_2^+$	71	53
S_2F^+	15	23
SF_2^+	1	0
S_2^+	5,5	12
SF^+	1	6,5
S^+	6,5	4,5
$n_{SF^+}/n_{S_2F_2^+}$	1/30	1 : 8

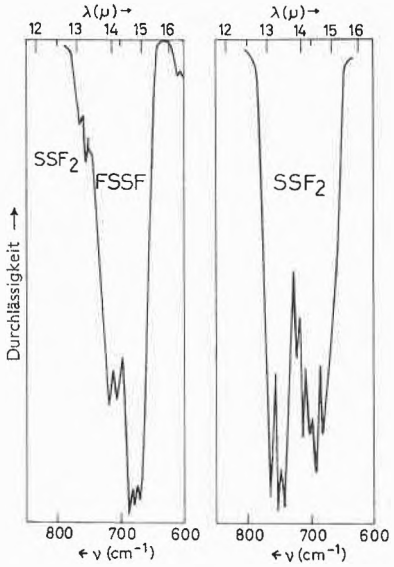


Abb. 1. IR-Spektren des Difluordisulfans und des Thiothionylfluorids im NaCl-Bereich (Gasdruck 3 mm Hg, Schichtdicke 100 mm)

dungen im Natriumchlorid-Bereich in sehr charakteristischer Weise unterscheiden (vgl. Abb. 1 und Tabelle 6). Auch die UV-Spektren der beiden Formen des Dischwefeldifluorids charakterisieren diese als verschiedene Verbindungen[34]. Die Beurteilung der quantitativen Zusammensetzung flüssiger Gemische der Isomeren – auch bei Gegenwart anderer Fluorverbindungen – ermöglicht die ^{19}F-Kernresonanz-Spektroskopie[16]. Die Signale der beiden Isomeren sind auffallend weit voneinander entfernt; das des Thiothionylfluorids liegt sehr nahe am Signal des Thionylfluorids (vgl. Abb. 2 und Tabelle 7).

IR- und NMR-spektroskopisch lassen sich Reaktionen und Umsetzungen der Isomeren in sehr eindrucksvoller Weise verfolgen (vgl. Abb. 2).

Tabelle 6. IR-Spektren der isomeren Dischwefeldifluoride

FSSF cm^{-1}	Typ	Zuordnung	SSF_2 cm^{-1}	Typ	Zuordnung
			338	B	ν_6(SSF), a''
			(364)	A,C	ν_4(SSF), a'
326	A,C	ν_5(SSF), a''	411	A,C	ν_3(FSF), a'
612	B	ν_2(SS), a'	692	B	ν_5(SF), a''
677	A,C	ν_4(SF), a''	718	A,C	ν_2(SS), a'
713	B	ν_1(SF), a'	758	A,C	ν_1(SF), a'

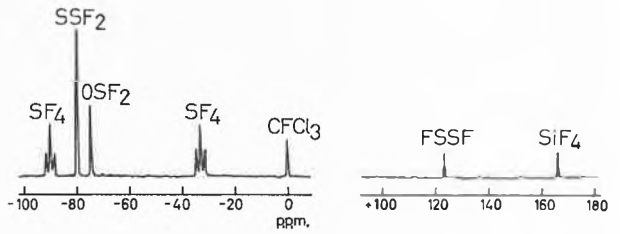


Abb. 2. ^{19}F-Kernmagnetisches Resonanzspektrum einer Probe von Difluordisulfan nach 3stündiger Verweilzeit in einem Glasröhrchen bei 20°C (Meßtemperatur −50°C). Die Umwandlung des Difluordisulfans in Thiothionylfluorid, dessen Umlagerung in Schwefeltetrafluorid und schließlich die Umsetzung des letzteren mit Glas zu Thionylfluorid sind deutlich erkennbar

Tabelle 7 ^{19}F-Kernresonanzspektren von Schwefel-Fluor-Verbindungen (externer Standard: $CFCl_3$)

	Chemische Verschiebung δ (p.p.m.)
FSSF	+ 122,5
ClSSF	+ 172
SSF_2	− 79,5
OSF_2	− 74,5
SF_4	− 48
	− 102

Anmerkung bei der Korrektur: Genauere Angaben über die UV-Spektren von FSSF und SSF_2 sind inzwischen von R. D. Brown und G. P. Pez (*Austral. J. Chem. 18* [1967] 2305) gemacht worden. Auf Grund eigener Untersuchungen mit P. Wanczek können diese – nicht aber die von Fehér, Schlafke und Müller[34] angegebenen Wellenzahlen der Bandenmaxima – bestätigt werden.

Der Verfasser dankt der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie der Deutschen Bundesrepublik für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

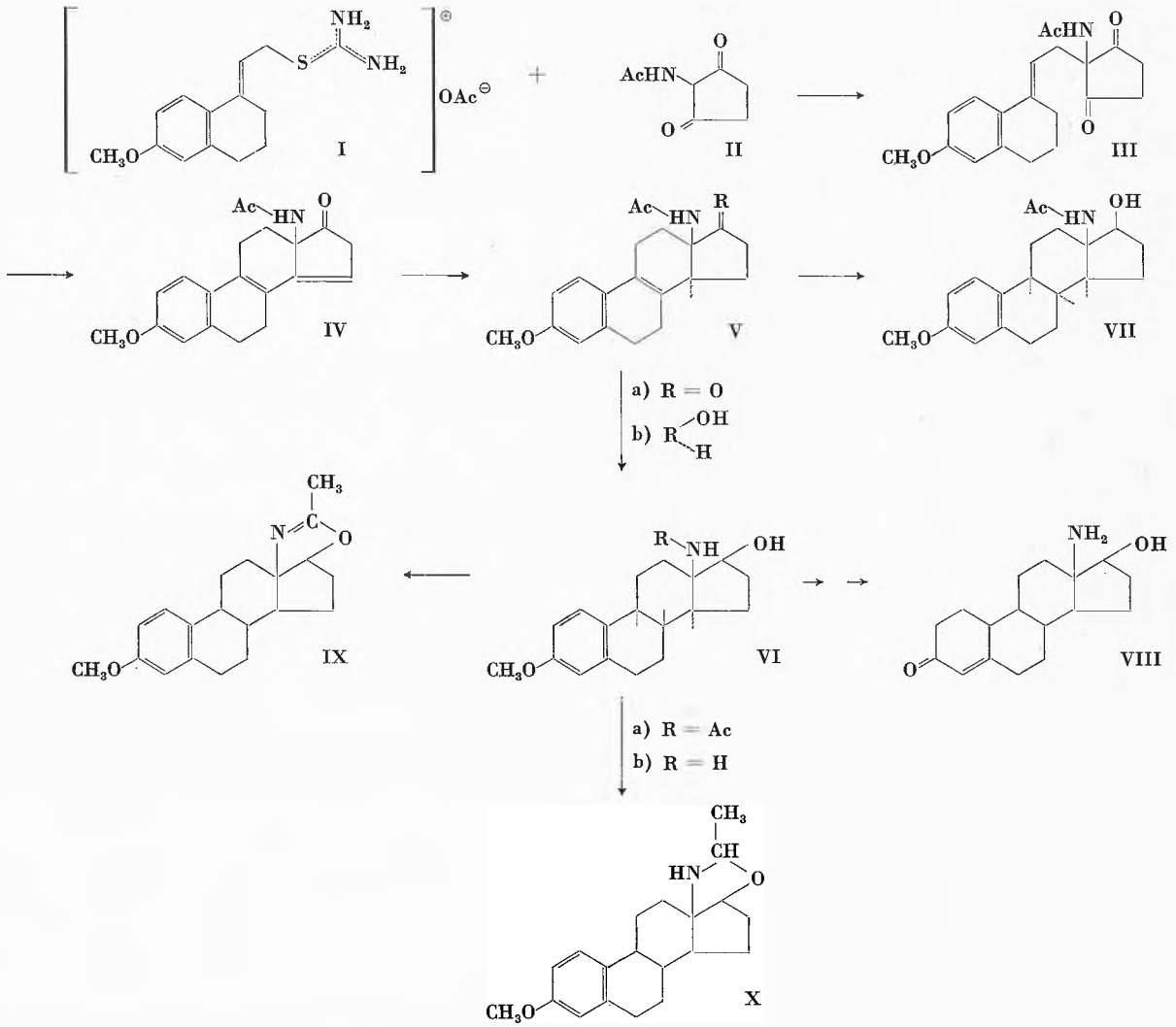
[34] F. Fehér, R. Schlafke und A. Müller, *Z. Naturforsch. 22b* (1967) 221.

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

Synthesis of 19-Norsteroids V[1]: 13-Aminosteroids*

We wish to report the first synthesis of hormone analogs in which the C-13 angular methyl group is replaced with an amino group.[2] The sequence of reactions follows the general pattern of the estrone synthesis pioneered by TORGOV and coworkers,[3] which has also been carried out in several other laboratories.[4] Preparation of the tri-



* Received December 26, 1967.

[1] Paper III. T.B. WINDHOLZ, R.D. BROWN and A.A. PATCHETT, *Steroids 6* (1965) 409; paper IV, see ref. [11].

[2] Syntheses of 19-norsteroids having higher alkyl or aryl substituents have been described by the following groups: (a) H. SMITH, G. A. HUGHES, G.H. DOUGLAS, G.R. WENDT, G.C. BUZBY jr., R. A. EDGREN, J. FISHER, T. FOELL, B. GADSBY, D. HARTLEY, A. HERBST, A.B.A. JANSEN, K. LEDIG, B.J. MCLOUGHLIN, J. MCMENAMIN, T.W. PATTISON, P.C. PHILLIPS, R. REES, J. SIDDALL, J. SIUDA, L. L. SMITH, J. TOKOLICS and D.H.P. WATSON, *J. Chem. Soc. 1964*, 4472; (b) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, R. BUCOURT, A. PIERDET and PH. DUFAY, *Tetrahedron Letters 1961*, 127; (c) A.V. ZAKHARYCHEV, D.R. LEGIDZE, S.N. ANANCHENKO and I.V. TORGOV, *Izv. Akad. Nauk* SSSR *(Khim) 1965*, 760; (d) Ref. [1].

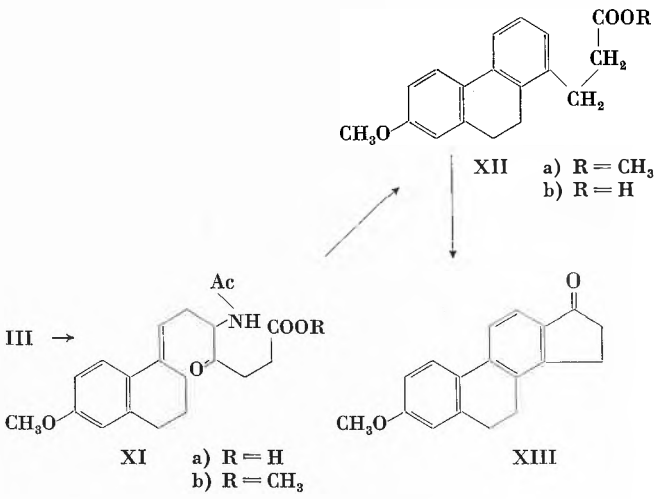
[3] I.N. NAZAROV, S.N. ANANCHENKO and I.V. TORGOV, *Izv. Akad. Nauk, Otd. Khim. 1959*, 112; S. N. ANANCHENKO and I.V. TORGOV, *Dokl. Akad. Nauk* SSSR *127* (1959) 553.

[4] (a) T.B. WINDHOLZ, J.H. FRIED and A.A. PATCHETT, *J. Org. Chem. 28* (1963) 1092; (b) D.J. CRISPIN and J.S. WHITEHURST, *Proc. Chem. Soc. (London) 1963*, 22; (c) T. MIKI, K. HIRAGA and T. ASAKO, *Proc. Chem. Soc. (London) 1963*, 39; (d) S. N. ANANCHENKO and I.V. TORGOV, *Tetrahedron Letters 1963*, 1553; (e) G.H. DOUGLAS, M.H. GRAVES, D. HARTLEY, G.A. HUGHES, B.J. MC LOUGHLIN, J. SIDDALL and H. SMITH, *J. Chem. Soc. 1963*, 5072.

cyclic 2-[2-(3,4-dihydro-6-methoxy-1[2H]-naphthylidene)ethyl]-2-acetylaminocyclopentane-1,3-dione (III) m.p. 135–136°,[5] U.V. λ_{max} 269 mμ (18,600), was best achieved by the method of KUO *et al.*,[6] using the S-alkylisothiouronium salt (I) for the alkylation of 2-acetylaminocyclopentane-1,3-dione[7] (II). Cyclization in acetic acid with *p*-toluenesulfonic acid, afforded the tetracyclic ketone IV, m.p. 210° (dec.) λ_{max} 312 mμ (27,200), which was smoothly hydrogenated in the presence of palladium-on-calcium carbonate, in dioxane, to D,L-8-dehydro-13-acetylamino-18-norestrone methyl ether Va, m.p. 234–235°, λ_{max} 278 mμ (15,700). The stereochemistry at C-14 is considered to be α, by analogy with prior experience (cf. [2-4]). Compound Va was reduced with sodium borohydride to Vb, m.p. 203–205°, λ_{max} 278 mμ (16,000) and then with potassium in liquid ammonia, using aniline as a proton donor.[8] The major product obtained, m.p. 194–195°, λ_{max} 288 mμ (2,000) and 280 mμ (2,080) was assigned the 8β,9α stereochemistry VIa, of D,L-13-acetylamino-18-norestradiol-3-methyl ether.

The D,L-isoestradiol analog VII, m.p. 185–187°, λ_{max} 287.5 mμ (2,200) and 280 mμ (2,290), was the only product isolated from the catalytic hydrogenation of Vb, using palladium-on-charcoal in ethanol. Birch reduction of VIa proceeded with concomitant deacetylation and resulted in isolation of an expected A-ring dihydro-aromatic product, characterized only spectroscopically. The latter when treated with hydrochloric acid, afforded D,L-13-amino-18,19-bisnortestosterone, VIII, m.p. 171 to 173°, I.R. 6.0 and 6.2 μ, λ_{max} 240 mμ (16,000); its NMR spectrum showed no aromatic protons and one vinylic proton at 4.19 τ. Treatment of the acetylamino alcohol VIa with methanolic HCl, conditions under which *cis*-acylamino-alcohols usually undergo N → O acyl migration,[9] gave directly the oxazoline IX, m.p. 152–153° as evidenced by C and H analysis and the following spectral data: I.R. 6.01 μ (C=N), no amino or carbonyl absorption; NMR: aromatic pattern unchanged and a new 3H singlet at 8.04 τ (methyl attached to the oxazoline carbon). Base treatment of the acetylamino alcohol VIa gave the free amino alcohol VIb, m.p. 151–152°. Refluxing the latter with acetaldehyde in benzene, resulted in formation of oxazolidine X, m.p. 156–158 °C, which had no hydroxyl, amino or carbonyl functions in the I. R. and gave an NMR spectrum very similar to that of IX, but now the methyl attached to the oxazolidine appeared as a 3H doublet (J-5.5 c.p.s.) shifted upfield to 8.78 τ, and a new proton on the same carbon, appeared as a multiplet at 5.47 τ. No significant peaks were observed near 8 τ, which would be expected if X was in tautomeric equilibrium with the open chain Schiff's base.

This facile oxazolidine formation is compelling evidence for the *cis* configuration of the hydroxyl and amino groups in VIb. Since one would not expect epimerization at C-17 under the saponification conditions, a *cis* configuration for the C-13-NHAc and C-17 OH in VIa is strongly implied. The remarkably facile oxazoline formation from VIa, must result from the unusually favorable spatial relationship in this system between the nitrogen and oxygen atoms, which facilitates formation of both heterocycles.



In distinction with the corresponding 13-alkyl or aryl analogs which are quite stable under alkaline conditions, (cf. [2,4]), the tricyclic diketone III, proved to be sensitive to base. A retro-Dieckmann-type ring opening produced an acid XIa, m.p. 138–140°, U.V. λ_{max} 295 mμ (4,300); 268 mμ (19,700); methyl ester (with diazomethane) XIb, m.p. 61–63°, U.V. λ_{max} 295 mμ (4,250), 268 mμ (18,600) which in the NMR spectrum showed no significant changes in the A-ring pattern and had a 3H singlet at 6.32 τ ($COOCH_3$), a 3H singlet at 8 τ (–NH–CO–CH_3) and two multiplets at 7.48 and 8.15 τ for two pairs of non-equivalent methylene protons flanked by the carbonyl and carbomethoxy groups respectively.

When this methyl ester XIb was treated with concentrated HCl, a new ester, m.p. 81–83°, was obtained, which contained no nitrogen and was assigned the dihydrophenanthrene structure XIIa, based on the following spectral data: U.V. λ_{max} 281 mμ (21,000); NMR: six aromatic protons between 2.25 and 3.25 τ, three-proton singlets at 6.17 (CH_3O) and 6.31 τ ($COOCH_3$); a four-

[5] All new compounds gave satisfactory elemental analyses.

[6] C.H. KUO, D. TAUB and N.L. WENDLER, *Angew. Chem.* (Intern. Ed.) *4* (1965) 1083.

[7] The preparation of 2-acetylaminocyclopentane-1,3-dione (II) followed the procedure of A. TREIBS and R. ZINSMEISTER, *Chem. Ber. 90* (1957) 85, for the preparation of 2-acetylaminocyclohexane-1,3-dione. After completion of our work, an alternate preparation of II was reported by A. CORBELLA *et al.*, *Gazz. Chim. Ital. 95* (1965) 949.

[8] As described by H. SMITH *et al.*, Ref. [4e].

[9] G. FODOR, *Organische Chemie*, Vol. I, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, p. 752.

proton singlet at 7.17 τ ($-CH_2-CH_2-$ at C-6 and C-7, steroid numbering) and four protons as a pair of multiplets centered at 7.02 and 7.35 τ.[10] Final structure proof was obtained by saponification of XIIa to the free acid XIIb, m.p. 151–152° and subsequent cyclization (in liquid HF) to the A and C-ring aromatic ketone XIII, m.p. 141–142° which we have described previously.[11]

D. B. R. Johnston, F. S. Waksmunski,
T. B. Windholz and A. A. Patchett

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories
Division of Merck & Co., Inc.,
Rahway (New Jersey, USA)

[10] These data are in excellent agreement with those of XIII (cf. Ref. [11]) and with those of two C-13 methyl analogs of XIIa, isolated by degradative ring D-fission of estrone methyl ether by A. D. Cross, H. Carpio and P. Crabbé, *J. Chem. Soc. 1963*, 5539 and S. G. Boots and W. S. Johnson, *J. Org. Chem. 31* (1966) 1285.

[11] T. B. Windholz, Byron Arison, R. D. Brown and A. A. Patchett, *Tetrahedron Letters 1967*, 3331.

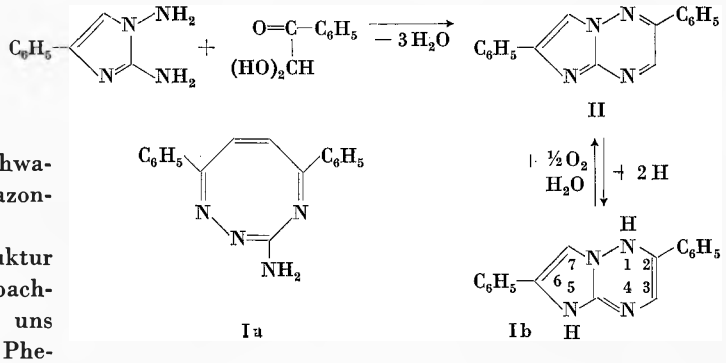
Über die vermeintlichen 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene* Eine neue Synthese des 2,6-Diphenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazins

Summary

Compounds, formerly formulated as 1.2.4-triazacyclooctatetraenes, have been found to be really dihydroderivatives of imidazo[1.2-b]-as-triazines by independent synthesis.

Vor einiger Zeit wurde die von J. Thiele und E. Dralle[1] als 3-Amino-5,8-dimethyl-1,2,4-triaza-cyclooctatrien-(2,4,8) formulierte Verbindung von uns als 1-Guanidino-2,5-dimethyl-pyrrol erkannt[2]. Andererseits erwiesen sich die 1,2,5,6-Tetraaza-cyclooctatetraene-(2,4,6,8) durch Röntgenstrukturanalyse als mesoionische 1,3a,4,6a-Tetraaza-pentalene[3]. Damit erschien auch die Konstitution des von uns beschriebenen 3-Amino-5,8-diphenyl-1,2,4-triaza-cyclooctatetraens (Ia)[4], das bei der Einwirkung schwacher Basen auf ω-Brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid entstand, in Frage gestellt.

Bei unseren Bemühungen[5], die zweifelhafte Struktur der 1,2,4-Triazacyclooctatetraene aufzuklären, beobachteten wir, daß das durch Kondensation des von uns dargestellten 1,2-Diamino-4-phenyl-imidazols[6] mit Phenylglyoxalhydrat entstandene gelbe 2,6-Diphenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazin (II)[7] mit dem vermeintlichen 3,3'-Azo-(5,8-diphenyl-1,2,4-triazacyclooctatetraen)[4] identisch ist. Dieser Bizyklus geht bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in das orangefarbene 2,6-Diphenyl-dihydroimidazo[1,2-b]-as-triazin (Ib) über, das mit Ia in Schmelzpunkt und IR-Spektrum übereinstimmt. Andererseits läßt sich Ib auch umgekehrt durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in II überführen.



Kürzlich haben uns B. Loev und M. M. Goodman[8] mitgeteilt, daß sie ebenfalls die wahre Struktur von Ia unabhängig von uns durch Synthese von II aus 3-Amino-6-phenyl-as-triazin und ω-Brom-acetophenon erkannt haben.

Demnächst werden wir über derartige Dihydro-imidazo[1,2-b]-as-triazine und deren Reaktivität ausführlich berichten.

Hans Beyer, Annemarie Hetzheim
und Horst Honeck

Institut für Organische Chemie
der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

* Eingegangen am 26. Dezember 1967.

[1] J. Thiele und E. Dralle, *Liebigs Ann. Chem. 302* (1898) 275.

[2] H. Beyer, Th. Pyl und C.-E. Völcker, *Liebigs Ann. Chem. 638* (1960) 150.

[3] R. Pfleger, E. Garthe und K. Rauer, *Chem. Ber. 96* (1963) 1827; M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello und A. Vaciago, ebenda *96* (1963) 1840.

[4] H. Beyer und Th. Pyl, *Liebigs Ann. Chem. 605* (1957) 50; vgl. auch *Chimia 11* (1956) 270.

[5] Für die Aufnahme von NMR-Spektren möchten wir Herrn Prof. Dr. Katritzky, Norwich, und Herrn Prof. Dr. Gronowitz, Lund, vielmals danken. Ferner sind wir Herrn Prof. Dr. Brufani, Rom, für die Bereitwilligkeit, eine Röntgenstrukturanalyse unserer «1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene» durchzuführen, deren Ergebnis zur Zeit noch aussteht, zu besonderem Dank verpflichtet.

[6] A. Hetzheim, O. Peters und H. Beyer, *Chem. Ber. 100* (1967) 3418.

[7] A. Hetzheim, Habilitationsschrift, Universität Greifswald 1967.

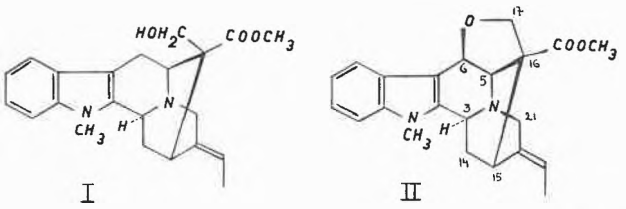
[8] Privatmitteilung von Herrn Dr. B. Loev, Philadelphia, vom 1. Dezember 1967.

Indole alkaloids. XV: Dehydrovoachalotine, a minor base from *Voacanga chalotiana* Pierre ex Stapf.*

In previous communications we reported the isolation from *Voacanga chalotiana* (Apocynaceae) of voachalotine [I],[1] voacarpine,[2,3] voamonine,[2] vobtusine[2] and voacoline.[4]

We wish to report now the further isolation and complete structural determination of dehydrovoachalotine [II]: $C_{22}H_{24}N_2O_3$; colourless needles m.p. 239–239,5° (from benzene); $[\alpha]_D^{22} = +124° \pm 2°$ (methanol; $c = 0{,}9$); $pK_a = 4{,}5 \pm 0{,}2$ (methylcellosolve-water 80 : 20); $R_f =$ 0,55 (Kieselgel G, ethyl acetate); 0,4% w/w on the dry bark.

This compound is present in the counter current distribution fraction having a partition coefficient smaller than vobtusine in the solvent system chloroform—Mc Ilvaine buffer *p*H 2,2 and is isolated therefrom by silicic acid chromatography (elution with ethyl acetate-chloroform 1:1); or by CCD (AcOEt/buffer *p*H 2,2, $K = 0{,}4$).



The chromophore of [II] is typically indolic (λ_{max}: 225 nm [44000]; 283 nm [7200]; 290 nm [6000]). The infrared spectrum (KBr pellet) suggests the presence of a saturated ester (1739 cm^{-1}) and of a 1,2-disubstituted benzenic system (745 cm^{-1}). In chloroformic solution, there is no OH/NH absorbtion. On attempted acetylation, [II] is recovered unchanged.

The NMR and mass spectra of [II], although very different from those of voachalotine [I], give definite indications that both alkaloids are structurally related.

When recorded in $CDCl_3$, the NMR spectrum of [II] (Fig. 1) shows a double multiplet of four aromatic protons (1H + 3H)* extending from 7,0 to 7,8 p.p.m., two signals corresponding to an ethylidene side chain (quartet centered at 5,34 p.p.m. [1H; $J = 7$ c/s] and a doublet centered at 1,58 p.p.m. showing further splitting [3H; $J = 7$ c/s]), and two singlets attributed to methoxycarbonyl and N_a-methyl groups (3,70 p.p.m. [3H] and 3,61 p.p.m. [3H], respectively); these fourteen protons (with the exception of one deshielded aromatic proton) having chemical shifts closely similar to those of the corresponding protons in the spectra of voachalotine [I] and its derivatives.[5]

The mass spectrum of [II] (Fig. 2) clearly indicates the occurrence of an N_a-methyltetrahydro-β-carboline system[6] unsubstituted on ring A (ions 182, 183 and 196, also very intense in [I]) and comprises further intense ions at M-15, M-31 and M-59 (methoxycarbonyl group); there is no indication of the loss of the C_{16} carbon bridge

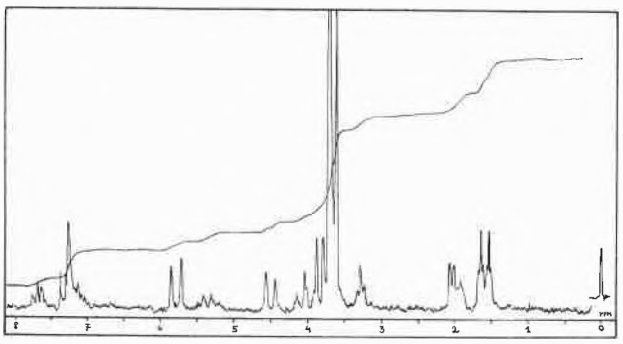


Fig. 1. NMR spectrum of dehydrovoachalotine (60 M c/s, $CDCl_3$)

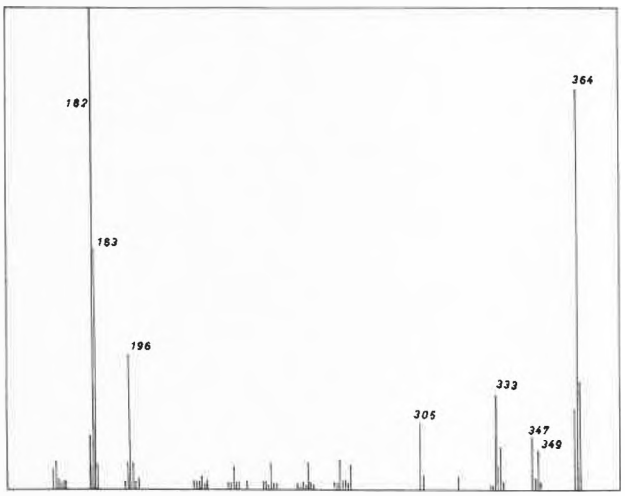


Fig. 2. Mass spectrum of dehydrovoachalotine

* Received January 2, 1968.

[1] J. Pecher, N. Defay, M. Gauthier, J. Peeters, R. H. Martin and A. Vandermeers, *Chem. Ind. 1960*, 1481.

[2] M. Denayer-Tournay, J. Pecher, R. H. Martin, M. Friedmann-Spiteller and G. Spiteller, *Bull. Soc. Chim. Belges 74* (1965) 170.

[3] J. C. Braekman, M. Kaisin, J. Pecher and R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belges 75* (1966) 465.

[4] G. Lhoest, R. Deneys, N. Defay, J. Seibl, J. Pecher and R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belges 74* (1965) 534.

* The particular pattern of the aromatic protons signal in [II], quite different from the corresponding signal in [I] receives a complete interpretation in a NMR paper soon to be published.

[5] J. Pecher, R. H. Martin, N. Defay, M. Kaisin, J. Peeters and G. Van Binst, *Tetrahedron Letters 1961*, nº 8, p. 270.

[6] H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, *Structural Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I, p. 83, Ed. Holden-Day, 1964.

which is a characteristic feature of the mass spectrum of [I] and related derivatives.[7]

Two of the three oxygen atoms of [II] are part of the methoxycarbonyl group shown to be present by IR, NMR and SM, the third one being involved in an ether (no hydroxyl, ketone or aldehyde can be detected).

As the empirical formula of [II] corresponds to twelve unsaturations, that is one more than in [I], and as the nature of the chromophore and the number of vinyl protons is the same as in [I], the last unsaturation is assumed to be a new cycle involving an ether bridge. In other words, dehydrovoachalotine [II] is tought to have the same basic skeleton as voachalotine [I] but with a sixth cycle formed by removal of the hydroxy proton and a further hydrogen atom. However, only one of the hypothetical structures evolved on this reasoning fits the complete interpretation of the NMR spectrum, particularly the observed symetrical AX system, namely structure [II].

This spectrum is interesting as it allows the attribution of all the 24 protons by first order analysis.

[7] *idem*, p. 85.

AX	C_6—H	1 H	doublet $J = 8$ c/s	5,77 p.p.m.
	C_5—H	1 H	doublet $J = 8$ c/s	4,49 p.p.m.
	C_3—H	1 H	multiplet	4,05 p.p.m.
	C_{17} H H	2 H	AB system	3,80 p.p.m.
	C_{21} H H	2 H	(consealed)	3,70 p.p.m.
	C_{15}—H	1 H	triplet	3,27 p.p.m.
	C_{14} H H	2 H	multiplet	2,00 p.p.m.

Conclusive evidence for structure [II], including absolute stereochemistry, was obtained when synthetic dehydrovoachalotine [II], identical with the natural alkaloid, was formed by potassium dichromate oxydataion of [I] in neutral aqueous medium (yield: 85%).

Aknowledgments. The authors wish to thank the "Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective" for financial support, the "Fonds National de la Recherche Scientifique" for the award of a fellowship to one of them (JCB) and to M. G. LAMBIN for preliminary oxydations of voachalotine.

G. TIRIONS, M. KAISIN, J. C. BRAEKMAN, J. PECHER and R. H. MARTIN
Organic Chemistry Department
Université Libre de Bruxelles

Electron Impact Studies XI[1]
Pinacol-Pinacolone Type of Rearrangement Under Electron Impact[2]

Some years ago we reported[3] the first examples of authentic 1,2-alkyl and -aryl migration in pinacol and in related 1,2-diols but precise mass determinations were not made.

We wish to report deuteration and high resolution data to support electron impact induced pinacol-pinacolone type of rearrangement.

The samples of pinacol and benzpinacol were very carefully purified and tested for purity by TLC, VPC and IR. In the IR spectrum of the samples, carbonyl absorption was absent.

The spectra were recorded at very low temperatures[4] using both the heated inlet and direct inlet systems. The temperature of the ions source was also kept low.

The possibility of thermal rearrangement has been ruled out, because pinacol and benzpinacol heated for 45 minutes to 50 °C and 110 °C respectively showed no carbonyl absorption in the IR spectrum.

Accurate mass measurements have shown that in the mass spectrum of pinacol (Fig. 1) the peaks at m/e 100 ($C_6H_{12}O$), m/e 85 (C_5H_9O), m/e 57 (C_4H_9) and m/e 43 (C_2H_3O) have the elemental compositions indicated.

In the mass spectrum of benzpinacol (Fig. 2) the fragments with mass 243 ($C_{19}H_{15}$) and 105 (C_7H_5O) appear to be formed from benzpinacolone. Table I shows the relative intensities of the rearranged fragments which appear to be formed from the two pinacolones.

Table I

Pinacol m/e	Relative intensities	Benzpinacol m/e	Relative intensities
43	11.6	105	23.0
57	8.3	243	0.17
85	3.7	271	0.02
100	0.14	348	0.14

A direct comparison has shown that the spectra of pinacol and benzpinacol contain all the peaks found for pinacolone and benzpinacolone.

As expected the peaks at m/e 43, 57, 85 and 100 were shifted to m/e 46, 66, 94 and 112 in the spectrum of deuterated pinacol-D_{12} prepared from acetone-D_6.

It is concluded that pinacol and other 1,2-diols undergo pinacol-pinacolone type of rearrangement under elec-

[1] Received January 4, 1968. Part X: K. G. DAS, D. N. SEN and N. THANKARAJAN, *Tetrahedron Letters*, in press.
[2] Communication No. 1154 from the National Chemical Laboratory, Poona (India).
[3] P. FUNKE, K. G. DAS and A. K. BOSE, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 2527.
[4] The mass spectra of pinacol and benzpinacol were recorded at 50 °C and 110 °C respectively.

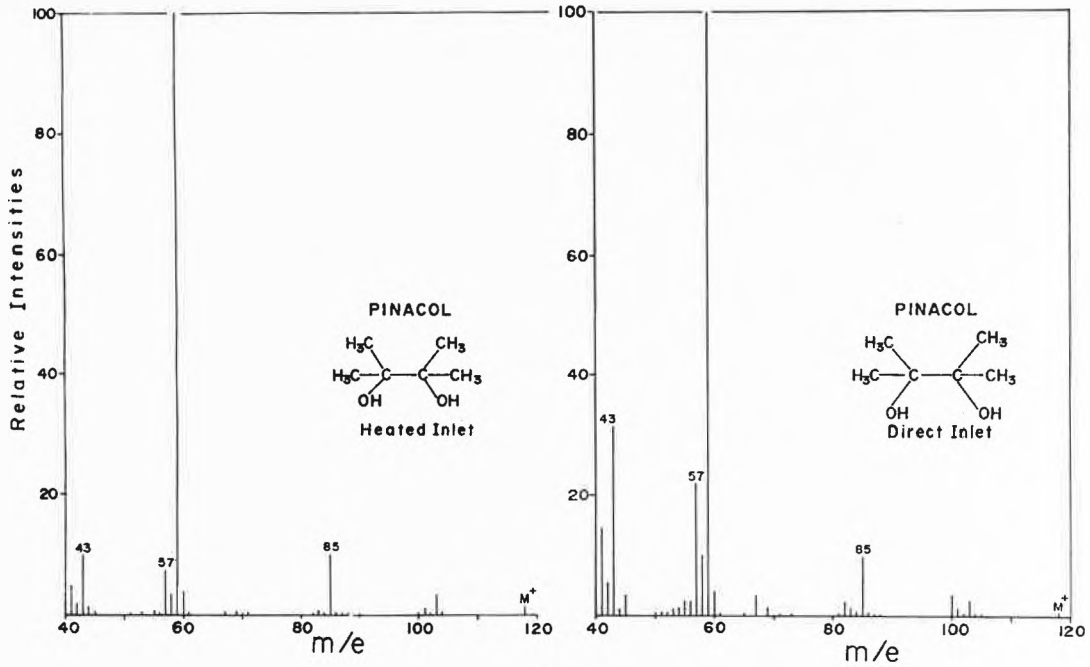


Fig. 1

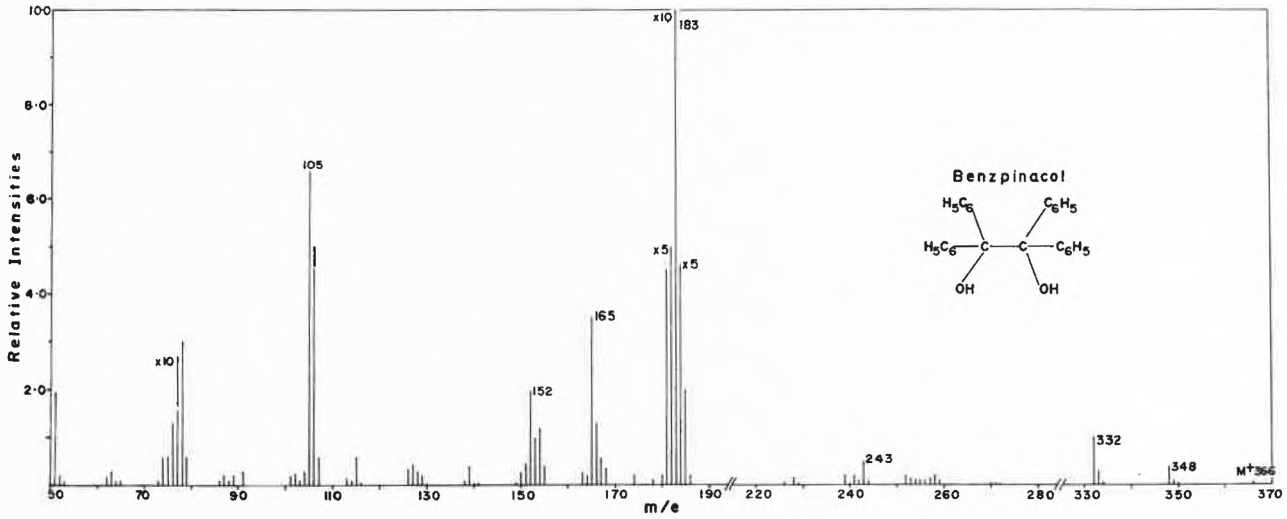
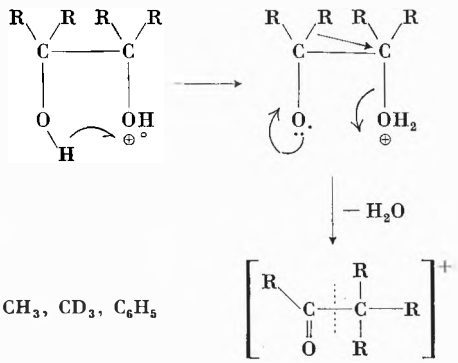


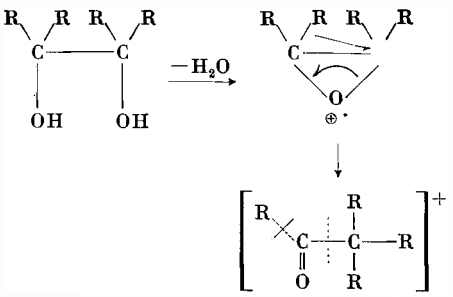
Fig. 2

tron impact. Two alternative mechanisms are proposed to explain this multiple rearrangement.



$R = CH_3,\ CD_3,\ C_6H_5$

or



Further work is in progress.

K. G. Das, C. A. Chinchwadkar and P. S. Kulkarni

National Chemical Laboratory, Poona-8 (India)

Kupferkomplexe von Bisamiden
II. Struktur und Stabilität von binuklearen Komplexen in wäßriger Lösung*

Summary

Complex formation between Cu^{II} and a series of fourdentate ligands, formed from dicarboxylic acids of variable chain length and two molecules of ethylenediamine, has been studied by potentiometry. Contrary to expectation the oxalic acid derivate shows the strongest tendency to form a binuclear chelate. On the basis of comparison of stability- and acid dissociation constants, elucidated with the help of digital computer methods, probable structures of the chelates formed in solution are discussed.

In einer früheren Mitteilung[1] wurde über Struktur und Stabilität der Kupferchelate von Verbindungen der homologen Reihe (1) berichtet. Im Anschluß an die dort beschriebenen Beziehungen zwischen Ligandenstruktur und Stabilität der in wäßriger Lösung gebildeten Chelate war es von Interesse, das Chelatbildungsvermögen von weiteren linearen, potentiell 4zähnigen Komplexbildnern mit zwei Amidgruppen zu untersuchen und mit demjenigen der N,N′-Diglycyl-diamine

$$H_2N{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CH_2(CH_2)_nCH_2{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}NH_2 \quad (1)$$

$$H_2N{-}CH_2{-}CH_2NH{-}CO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}NH{-}CH_2CH_2{-}NH_2 \quad (2)$$

(1) zu vergleichen. Die Verbindungen der homologen Reihe (2) weisen entsprechende Abstände der N-Atome auf, unterscheiden sich jedoch von (1) als Derivate von Dicarbonsäuren in bezug auf die Stellung der Carbonylgruppen. Die Darstellung der homologen Verbindungen (2), mit $n = 0, 1, 2, 3$, Oxalsäure-bis-(2-aminoäthylamid) (= OSA), Malonsäure-bis-(2-aminoäthylamid) (= MSA), Bernsteinsäure-bis-(2-aminoäthylamid) und Glutarsäure-bis-(2-aminoäthylamid) erfolgte analog der Reihe (1)[1, 2].

In der vorliegenden Untersuchung steht die Frage im Vordergrund, ob die kettenförmigen Liganden (2) mononukleare Chelate, bestehend aus zwei symmetrisch angeordneten 5-Ringen und einem mittleren mit n wachsenden Ring [vgl. (10)] zu bilden vermögen oder ob sich, wie plausiblerweise zu erwarten wäre, mit wachsender Länge der mittleren C-Kette eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung binuklearer Chelate [vgl. (11)] zeigt.

Die Resultate mit den Liganden (1)[1] hatten auf relativ hohe Stabilität mononuklearer Chelate mit mittleren Chelat-Makroringen bis hinauf zu einer Ringgliederzahl von 10 schließen lassen. Bei den Liganden (2) werden nun neben mononuklearen Komplexen auch binukleare Partikeln ausgebildet, und zwar überraschenderweise vor allem beim niedrigsten Homologen OSA.

Parallel zu den vorliegenden Untersuchungen wurde noch das Chelatbildungsvermögen einer den Liganden (2) entsprechenden homologen Reihe untersucht, in der anstelle der endständigen primären Aminogruppen tertiäre Pyridinstickstoffe vorliegen. Die Resultate dieser Dicarbonsäure-bis-2-picolylamide decken sich weitgehend mit denjenigen der Reihe (2)[2].

Die im folgenden diskutierten Strukturen der in wäßriger Lösung gebildeten Cu^{2+}-Komplexe der homologen Liganden (2) basieren auf potentiometrisch ermittelten Neutralisationskurven der Liganden und von Gemischen an Ligand und $CuSO_4$ in den Molverhältnissen von 1:0,5 bis 1:2. Die Liganden wurden unter Säurezusatz in der Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$-M vorgelegt und mit 0,1-N NaOH bei 22 ± 1°C titriert. Alle Lösungen waren 0,1-M an KNO_3. Die Auswertung der so erhaltenen Neutralisationskurven geschah mit Hilfe eines programmierten Rechenverfahrens[2]. Die potentiell vierzähnigen Liganden werden hierbei als vierprotonige Säuren LH_4[3] aufgefaßt. Unter der Annahme, daß die Bildung der komplexen Partikeln MLH_2, MLH, ML, M_2LH_2, M_2LH und M_2L sowie verschiedener partiell hydrolysierter Komplexe prinzipiell möglich ist, wurden die entsprechenden Massenwirkungskonstanten systematisch variiert und die Abweichungen der theoretisch berechneten von den experimentellen Kurven minimalisiert. Konnten die experimentellen Werte durch verschiedene Sätze von Konstanten in befriedigender Weise gedeutet werden, so wurde das Postulat des einfachsten Konstantensatzes angewendet[4]. Die Dissoziation der beiden letzten, den Amidgruppen zugeordneten Protonen konnte beim freien Liganden nicht gemessen werden. Die entsprechenden pK_s-Werte dürften über 12 liegen. Von den oben aufgeführten Komplexen werden M_2LH_2 und M_2LH nur in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen gebildet. Anzeichen für die Bildung von MLH_4 und MLH_3 fanden sich nicht. Bei der Titration der Verbindungen der Reihe (2) mit $n \geqslant 2$ fallen ab $pH \cong 7$ Niederschläge von $Cu(OH)_2$ aus. Daraus folgt, daß die höheren Homologen, also die Derivate der Bernsteinsäure und der Glutarsäure, mit Cu^{2+} keine stabilen Chelate zu bilden vermögen. Eine quantitative Auswertung erfolgte nur in den Fällen, wo der Ligand in der Lage ist, im ganzen pH-Bereich bis 11 mindestens 1 Äquivalent Cu^{2+} in Lösung zu halten.

In schwach saurer Lösung ($pH \cong 6$) bilden OSA und MSA in einem 2-Protonen-Schritt die komplexe Partikel MLH_2, für die verschiedene Strukturen[5] in Betracht gezogen werden müssen. Am naheliegendsten ist zunächst die Annahme, daß in MLH_2 Abspaltung der beiden stärker aciden Ammoniumprotonen stattgefunden hat. Daraus ergeben sich die zwei möglichen Struktur-

* Eingegangen am 19. Januar 1968.

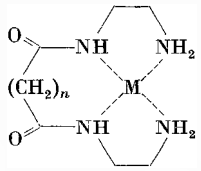
[1] A. Zuberbühler und S. Fallab, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 889.

[2] Ausführliche Beschreibung in der Diss. R. Griesser, Basel 1967.

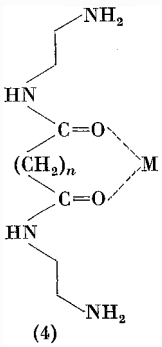
[3] Ohne Berücksichtigung der Ladung.

[4] Wenn sich z. B. die Neutralisationskurve durch Annahme mononuklearer Partikeln deuten ließ, dann wurde postuliert, daß tatsächlich mononukleare Komplexe vorherrschen.

[5] Die angegebenen Strukturformeln sind schematisch aufzufassen.

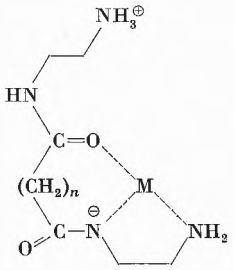


(3)



(4)

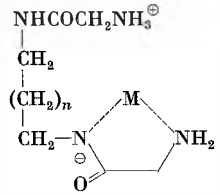
formeln (3) und (4). An und für sich wäre auch die Bildung von Makroringen über den endständigen Aminogruppen ohne Bindung an die Amidstickstoffe wie in (3) denkbar. Doch haben Versuche mit langkettigen Diaminen gezeigt, daß derartige Chelate mit Cu^{2+} in Lösung unstabil sind[1]. Gegen (3) spricht aber die verschwindend geringe Basizität der Amidstickstoffe, während, wie Untersuchungen mit Tetramethylmalonamid belegen[6], die Basizität der Carbonylsauerstoffe für die Bildung eines Chelats (4) ausreichend scheint. Eine gleichzeitige koordinative Bindung der endständigen Aminogruppen in (4) ist aus sterischen Gründen unmöglich. Aufgrund der gemessenen Säuredissoziationskonstanten muß jedoch (4) zugunsten der unsymmetrischen Struktur (5) fallengelassen werden.



(5)

Die beiden Säuredissoziationskonstanten der freien Liganden OSA und MSA betragen $3{,}7 \cdot 10^{-9}$ und $4{,}9 \cdot 10^{-10}$ bzw. $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ und $4{,}0 \cdot 10^{-10}$. Wie zu erwarten war, ist die stufenweise Dissoziation infolge des großen Abstands nur in geringem Maße von n abhängig. Für die 2 protonige Dissoziation der hypothetischen Säure MLH_4 hingegen ergeben sich für OSA und MSA die Werte $4{,}7 \cdot 10^{-9}$ bzw. $7{,}1 \cdot 10^{-11}$. Die starke Acidifizierung im Vergleich zu den freien Liganden ist mit Struktur (5) sehr viel besser vereinbar als mit (4). Ebenso macht (5) verständlich, daß die Dissoziationskonstanten von MLH_4 im Vergleich mit denjenigen der freien Liganden stärker n-abhängig sind. Daß in (5) auch der Sauerstoff der zweiten Amidgruppe koordinativ gebunden wird, ist durch die großen Unterschiede in den Stabilitätskonstanten $K = [MLH_2]/([M] \cdot [LH_2])$ belegt[7]. Der bei OSA ($n = 0$) entstehende Chelat-5-Ring ist mit $K = 2{,}6 \cdot 10^9$ ungleich stabiler als der bei MSA ($n = 1$) gebildete Chelat-6-Ring mit $K = 8{,}6 \cdot 10^7$. Die Struktur (5) macht auch verständlich, warum die höheren Homologen mit $n \geqslant 2$ ein Äquivalent Cu^{2+} nicht in Lösung zu halten vermögen. Hydrolyse und schließlich Ausfällung von $Cu(OH)_2$ sind hier bevorzugt.

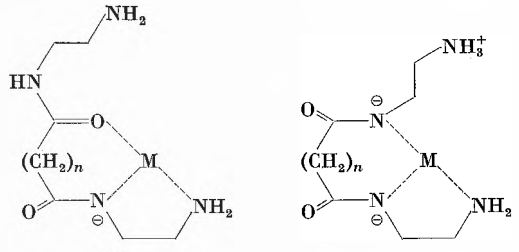
Auch mit den Liganden der Reihe (1) bildet sich eine Partikel von der Zusammensetzung MLH_2[1]. Die entsprechende Stabilitätskonstante $K = [MLH_2]/([M] \cdot [LH_2])$ liegt in der Größenordnung von $5 \cdot 10^8$ und variiert nur wenig mit n. Die zweite Amidgruppe dürfte darum kaum koordinativ gebunden sein, und ihre Struktur muß daher mit (6) wiedergegeben werden. Das Chelat (6) scheint aber generell stabiler zu sein als



(6)

der durch die beiden N-Funktionen gebildete Chelat-5-Ring in (5), da in der Reihe (1) die Partikel MLH_2 (6) für alle n gebildet wird, währenddem in der Reihe (2) bei Titrationen der Substanzen mit $n \geqslant 2$ Niederschläge von $Cu(OH)_2$ auftreten. Diese Unterschiede müssen auf die verschiedenartige Stellung der Carbonylgruppen zurückgeführt werden. Bei einem Vergleich der Komplexbildungstendenzen von (1) und (2) aufgrund der obenerwähnten Stabilitätskonstanten ist zu berücksichtigen, daß die Säuredissoziationskonstante der Amidgruppe unbekannt ist[7] und daß die Dissoziationskonstanten der Ammoniumgruppen bei (1) um etwa einen Faktor 10 größer sind, wofür ebenfalls die an demselben C gebundene Carbonylgruppe verantwortlich gemacht werden muß.

Bei $pH > 7$ bildet sich unter Abspaltung eines weiteren H^+ die Partikel MLH, für die prinzipiell die Strukturen (7), (8) und (9) in Frage kommen. (7) ist unwahrscheinlich, da die Säuredissoziationskonstanten von MLH_2 $K_s = [MLH] \cdot [H^+]/[MLH_2]$ relativ stark von n abhängig sind und überdies, anders als bei den freien Liganden, MLH_2 bei MSA ($n = 1$) mit $K_s = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ die stärkere Säure ist als bei OSA ($n = 0$) mit $K_s = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$. K_s kann aus diesen Gründen nicht als Deprotonierung der weit entfernten, frei stehenden Ammoniumgruppe



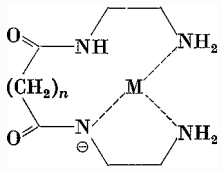
(7) (8)

[6] W. E. Bull und R. G. Ziegler, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 689, haben aufgrund von IR-Spektren gezeigt, daß bei Tetramethylmalonamid die Koordination an Cu^{2+} und verschiedene ander M^{2+} über die Carbonylsauerstoffe erfolgt.

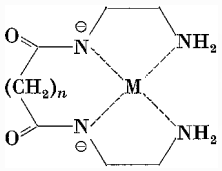
[7] In dieser Formel bedeutet LH_2 den freien Liganden, wie er in (2) dargestellt ist, entspricht also nicht der im Chelat (5) vorliegenden Struktur. Ein Vergleich der Chelatstabilität verschiedener Liganden setzt voraus, daß die experimentell nicht bestimmbaren Säuredissoziationskonstanten der Amidgruppen annähernd gleich sind.

gedeutet, sondern es muß eine koordinative Bindung der in Frage stehenden deprotonierten basischen Gruppe angenommen werden. Struktur (8) kommt aber bei dem beträchtlichen Aciditätsunterschied zwischen Ammoniumgruppe und Amidgruppe kaum in Frage. Die Bildung der Partikel MLH kann also nur als Deprotonierung und gleichzeitige koordinative Bindung der endständigen Aminogruppe (9) aufgefaßt werden. In (9) bleibt offen, ob zusätzlich eine koordinative Bindung der undissoziierten Amidgruppe oder ob ein Makroring vorliegt.

Für die Partikel ML, die sich etwa bei *p*H 7,5 zu bilden beginnt, kommt nur Struktur (10) in Frage. Ein



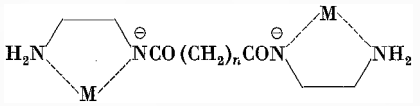
(9)



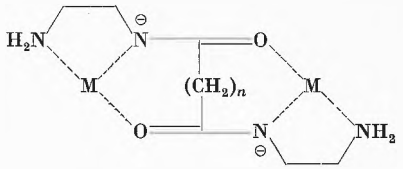
(10)

Maß für deren Stabilität sind die Säuredissoziationskonstanten von MLH (OSA: $K_s = 7{,}9 \cdot 10^{-9}$, MSA: $K_s = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$). Die starke Abhängigkeit von n macht deutlich, daß ein aus drei Chelatringen bestehendes System mit mittlerem 6-Ring ($n=1$) besonders stabil ist.

Bei MSA ($n=1$) sind die Neutralisationskurven durch die Annahme von mononuklearen Komplexen vollkommen erklärbar. Bei OSA ($n=0$) hingegen kommt man mit einem, bloß mononuklearen Partikeln entsprechenden Satz von Gleichgewichtskonstanten nicht aus. Insbesondere bei Metallüberschuß werden die Abweichungen zwischen experimenteller und theoretischer Neutralisationskurve groß, woraus auf das Vorliegen binuklearer Komplexe geschlossen werden muß. Die Tatsache, daß dies vor allem beim kurzkettigen von Oxalsäure hergeleiteten Liganden zutrifft, ist, wie schon einleitend erwähnt, überraschend und kann nicht durch die binukleare Struktur (11) erklärt werden, steht aber



(11)



(12)

im Einklang mit der Annahme der Struktur (12), die nur für den Fall $n = 0$ planar denkbar ist. Über die Tendenz zur Ausbildung binuklearer Chelate der Zusammensetzung von M_2L gibt der Massenwirkungsausdruck $[M_2L]/([M] \cdot [ML])$ Auskunft. Die entsprechende Stabilitätskonstante für OSA beträgt $2{,}3 \cdot 10^7$. Auch in der oben erwähnten homologen Reihe der Bis-2-picolylamide bildet einzig das Oxalsäurederivat eine Partikel M_2L mit der Stabilitätskonstanten $K = 3{,}5 \cdot 10^6$. Die Chelate M_2L sind generell nur in einem relativ engen *p*H-Bereich ($p\mathrm{H} \simeq 7$) stabil. Bei höheren *p*H-Werten werden bei Äquivalenz an M und LH_4 mononukleare Strukturen wie MLH und ML stabiler. Bei Metallüberschuß hingegen tritt partielle Hydrolyse, d.h. Bildung von Partikeln $M_2L(OH)$ und $M_2L(OH)_2$ auf. In M_2L (12) ist im Gegensatz zu (10) das Metallion koordinativ ungesättigt und daher der Hydrolyse besser zugänglich.

R. GRIESSER und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Verband Schweizerischer Abwasserfachleute

Tagung über Abwasserreinigung vom 24. November 1967

Am 24. November 1967 versammelte sich der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute zu einer Mitgliederversammlung in Luzern, an welcher Fragen der Erstellung und des Betriebs von «Kleinkläranlagen» zur Sprache kamen. Das Thema ist gegenwärtig von besonderem Interesse, da kleinere biologische Abwasserreinigungsanlagen, z.B. für Einzelsiedlungen, Berggasthäuser und Ferienhäuser, bis vor kurzem noch relativ wenig entwickelt waren. Es bestand deshalb eine Lücke bezüglich der Abwasserreinigung in Siedlungsgebieten mit Streubauweise. «Kleinkläranlagen» sind aber nicht einfach mit kleineren Anlagen gleichzusetzen. Aus baulichen und betrieblichen Gründen müssen sie noch eine Reihe weiterer Bedingungen erfüllen können, um für die Praxis brauchbar zu sein. Außer der bereits erwähnten Forderung, daß sie in Einzelsiedlungen verwendbar sein sollen, sind noch folgende Kriterien zu erfüllen: a) minimaler Wartungsaufwand, b) niedrige Bau- und Betriebskosten, c) gute Reinigungsleistung, auch bei stark wechselndem Abwasserzufluß, wie er in solchen Fällen auftritt. Die Tagung, an der sowohl allgemeine Vorträge als auch spezielle Referate über verschiedene Anlagetypen gehalten wurden, vermittelte einen guten Überblick über die Möglichkeiten der biologischen Reinigung von Abwässern aus Einzelsiedlungen.

Im ersten Vortrag «Allgemeine Gesichtspunkte zum Einsatz von Kleinkläranlagen» wies Ing. H. BACHOFEN, Vorsteher des kantonalen Amtes für Gewässerschutz und Wasserbau, Zürich, vor allem darauf hin, daß sowohl die bisher verfolgte Tendenz, größere Wohngebiete zusammenzufassen und an zentrale Abwasserreinigungsanlagen anzuschließen, als auch die Erstellung von Kleinkläranlagen für kleinere Siedlungen ihre Berechtigung haben. Für jeden Fall ist die zweckmäßigste Lösung zu suchen. Angesichts gewisser Nachteile von kleinen Anlagen warnte der Vortragende vor einer zu starken Zersplitterung der Gewässerschutzbestrebungen durch Erstellung vieler kleiner Anlagen. – Im Vortrag «Untersuchungen an Kleinkläranlagen» von Professor A. HÖRLER, Chef der Bautechnischen Abteilung

der EAWAG, Zürich, wurde über Ergebnisse von Modellversuchen berichtet. An einem «Tauchtropfkörper» (Bauart H. Hartmann) konnte vor allem gezeigt werden, daß sich die Anlage ohne wesentliche Einbuße der Abbauleistung kurzfristig bis zum 10fachen Betrag der Normalbelastung betreiben läßt. Bei Versuchen an einem «Langzeitbelüfter» (Totaloxydation) wurde geprüft, ob die Anlage auch unter erschwerten Bedingungen, wie sie z.B. in Berggasthäusern vorkommen können, für die Abwasserreinigung geeignet sind. Das Ergebnis war zufriedenstellend. – Ing. W. HAGER, Uznach, berichtete über «Erfahrungen mit Kleinkläranlagen» und wies an vielen Beispielen der Praxis nach, welche Prinzipien beim Bau kleiner Anlagen zu befolgen sind und nach welchen Grundsätzen sie betrieben werden sollen. – Herr H.U. BRETSCHER, Chemiker der Mecana S.A., Schmerikon, vermittelte in seinem Referat «Kleinkläranlage mit Tauchtropfkörpern bei der Reinigung von Molkereiabwasser» die Bauprinzipien der Tauchtropfkörper und deren Verwendbarkeit für die Reinigung eines Abwassers besonderer Zusammensetzung. – Herr L. GUT, Vizedirektor der Maschinenfabrik Bell AG, Kriens, berichtete über «Die Kleinkläranlage der Firma Bell». Es handelt sich um einen neuentwickelten Anlagetyp, der in Seriebauweise hergestellt wird. – Ing. FELCZYKOWSKI der Clensol S.A., Lutry, sprach über «Die Typenbauweise der Essener-Becken». Das von den Abwasserverbänden an der Lippe und an der Ruhr entwickelte Reinigungssystem zeichnet sich durch die besondere Beckenform aus, die in kleineren Einheiten aus Stahl, in größeren dagegen in Beton erstellt wird. – «Die Abwasserreinigungsanlage Metoxy» lautete das Thema von Ing. HÄNI der Metobau AG, Würenlingen. Der Anlage ist ein «Metox»-Zerkleinerer vorgeschaltet. Sie arbeitet nach dem Prinzip der Totaloxydation. – Ing. T. SCHUMACHER der Alpha AG, Nidau, sprach über «Alpha-Kleinkläranlagen». Es sind dies vorfabrizierte Bauten, die auf den Systemen der Totaloxydation oder der Tropfkörper beruhen. – Über «Diapac-Kläranlagen» der Degrémont S.A., Vevey, referierte Ing. W. JOST. Es handelt sich um teils mit Druckluft, teils mit Turbinen betriebene Belebtschlammanlagen. – Im Bericht von Ing. NEUMANN der SIG, Neuhausen, wurden Ergebnisse an «Oxygestanlagen» mitgeteilt, die vor allem in den USA in Anwendung stehen.

F. Zehender

Pharmazeutisch-Chemisches Kolloquium der Universität Basel

11. Dezember 1967

Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

12. Dezember 1967

PD. Dr. G. SNATZKE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn), *Zirkulardichroismus – Grundlagen und Anwendungen auf die Konformationsanalyse*

Nach FRESNEL läßt sich jeder linear polarisierte Lichtstrahl aus zwei zirkularpolarisierten entgegengesetzten Umlaufsinns, aber gleicher Amplitude und Wellenlänge, zusammengesetzt denken. Wandern diese verschieden schnell durch ein Medium, dann kommt es zu einer Drehung der Ebene des linear polarisierten Lichts, werden beide verschieden stark absorbiert, nennt man dies Zirkulardichroismus (beschrieben durch $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{links} - \varepsilon_{rechts}$). In der ORD-Kurve taucht dann bei derselben Wellenlänge ein S-förmiger Anteil auf, beide Phänomene gemeinsam nennt man auch «Cotton-Effekt».

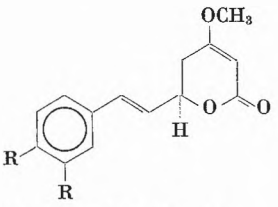
Das Vorzeichen des Cotton-Effekts läßt sich häufig aus verschiedenen Regeln (z.B. Oktantenregel für Ketone) aus der Geometrie eines Moleküls voraussagen, und dies wird zur Bestimmung der Konfiguration (bei bekannter Konformation) oder der Konformation (bei bekannter Konfiguration) verwendet.

An einigen Beispielen wird gezeigt, daß man solche Regeln für Ketone, bei denen der Keto-chromophor direkt durch benachbarte Gruppen beeinflußt wird, auch auf Säuren und deren Derivate übertragen kann, und so läßt sich z.B. die Absolutkonfiguration der Kawa-Lactone (I) aus dem positiven CD bei 260 nm ableiten.

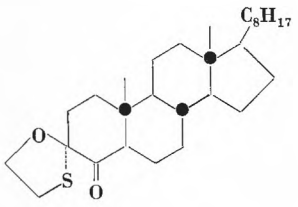
Ein axiales S-Atom in α-Stellung zu einem Keton determiniert ähnlich wie ein Halogenatom an derselben Stelle den Cotton-Effekt, und damit läßt sich die Konfiguration an C-3 der Hemithioketale II und III ableiten: die Verbindung mit dem hohen CD (II, $\Delta\varepsilon_{max} = -9{,}90$) enthält den Schwefel in axialer (also hier α-) Position, diejenige mit dem kleinen CD (III, $-0{,}99$) in äquatorialer (also 3β-) Anordnung.

Der Azochromophor ist in chiraler Umgebung ebenfalls optisch aktiv (Bande um 330 nm), bei Anwesenheit einer Ketogruppe, die nahe zum N=N steht, kann der CD sogar sehr hohe Werte annehmen. Damit läßt sich in Pyrazolin-Ketonen oder -Lactonen die Absolutkonfiguration bestimmen, wie zwei Beispiele illustrieren sollen (IV: $\Delta\varepsilon_{max} = -18{,}7$; V: $\Delta\varepsilon_{max} = +8{,}9$).

Verschiedene Probleme lassen sich nur durch die Bestimmung des Temperaturgradienten des CD lösen. So zeigt z. B. das Bromketon VI bei Zimmertemperatur einen CD von $-2{,}92$ bei 315 nm, was typisch für ein axiales Bromketon ist. Die Röntgenstrukturanalyse beweist hingegen für den Kristallzustand eine Konformation mit äquatorialer Anordnung des Broms. Um zu entscheiden, ob diese nur durch Gitterkräfte stabilisiert wird, oder ob sie tatsächlich die energetisch begünstigste Konformation darstellt, wurde der CD bis zu $-180°$ vermessen. Beim Abkühlen verschwindet der Effekt des axialen Bromketons völlig, dafür taucht eine Bande bei 294 nm auf ($\Delta\varepsilon_{max} = +0{,}72$), die für ein äquatoriales Bromketon charakteristisch ist, und damit ist gezeigt, daß diese Konformation auch in Lösung die stabilere ist.

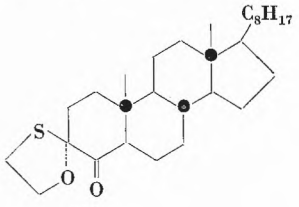


I: *a*: R = H : Kawain

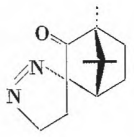


II

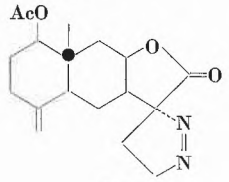
b: R, R = $-O-CH_2-O-$: Methysticin



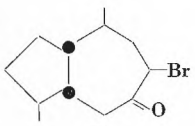
III



IV



V



VI

Autoreferat

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. ROLF GRAUER, Forschungsassistent am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, wurde mit einem Lektorat für analytische und angewandte Chemie betraut. – Dr. med. K. F. GEY hat sich für das Gebiet der Biochemie habilitiert. – PD Dr. med. J.-P. VON WARTBURG erhielt einen Lehrauftrag für Biochemie.

Universität Genf. Prof. Dr. DANIEL MAEDER, Extraordinarius für experimentelle Kernphysik, wurde zum Ordinarius befördert. – Dr. ANTONIO FAVA erhielt eine Gastprofessur bis Ende Oktober 1968.

EMPA. Prof. Dr. ALFONS ENGELER, seit nahezu 25 Jahren Direktor der Hauptabteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in St. Gallen, ist in den Ruhestand zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde sein bisheriger Mitarbeiter, Dr. P. FINK, bestimmt.

Sandoz AG. Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat dem Wunsch von Prof. Dr. ARTHUR STOLL, auf Ende 1967 sein Mandat als Präsident niederzulegen, entsprochen und ihm den Titel eines Ehrenpräsidenten verliehen. Professor STOLL gehört in dieser Eigenschaft weiterhin dem Präsidium des Verwaltungsrates an. Auf den 1. Januar 1968 wurde der bisherige Vizepräsident, Dr. *h. c.* C. M. JACOTTET, zum Präsidenten und Dr. *h. c.* H. KÜNG zum Vizepräsidenten des Verwaltungsrates gewählt.

J. R. Geigy AG. Dr. *h. c.* CARL E. KOECHLIN, seit 1949 Präsident des Verwaltungsrates der J. R. Geigy AG, ist auf Ende 1967 von diesem Amt zurückgetreten und zum Ehrenpräsidenten ernannt worden. Auf den 1. Januar 1968 hat der bisherige Vizepräsident, Dr. LOUIS VON PLANTA, das Amt des Präsidenten des Verwaltungsrates übernommen. Vizepräsident wurde Dr. HANS R. SCHWARZENBACH.

CIBA AG. Am 11. Januar 1968 starb plötzlich HANS-URS SCHMIDLIN, Textilchemiker. Der Verstorbene trat im Jahre 1956 als Chemiker bei der CIBA AG ein und wurde dank seinen profunden Kenntnissen auf dem Gebiete der Textilchemie und Textilveredlung bereits im Jahre 1959 zum Prokuristen und 1965 zum Vizedirektor befördert.

† *Dr. Adolf Zimmerli.* In Highland Park (N. J., USA) starb am 20. Dezember 1967 in seinem 82. Altersjahr Dr. ADOLF ZIMMERLI-VOORHEES. Dr. ZIMMERLI stammte aus Aarburg. Neben seiner Berufstätigkeit in der Industrie war er lange Zeit Dozent für technische Chemie und Honorarprofessor für Mikrobiologietechnik an der Rutgers-Universität in New Brunswick im Staate New Jersey.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 15. Februar: PD Dr. G. SCHRÖDER (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), Neuere Untersuchungen über Annulene. – 29. Februar: Dr. M. KLESSINGER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Einflüsse der Molekülkonfiguration und Konformation auf die Lichtabsorption von Farbstoffen.

Berner Chemische Gesellschaft. 16. Februar: Prof. Dr. A. TISSIÈRES (Institut de Biologie Moléculaire, Université de Genève), Ribosomal Proteins from *E. Coli.* – 1. März: Dr. E. SCHMIDT (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), Elektroanalytische Dünnschichtverfahren (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für organische Chemie).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 20. Februar: Prof. Dr. TH. KRUCK (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln), Über das komplexchemische Verhalten des Trifluorophosphins. – 27. Februar: Dr. M. KLESSINGER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Einflüsse der Molekülkonfiguration und Konformation auf die Lichtabsorption von Farbstoffen (jeweils 17.00 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute).

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Februar: Prof. Dr. TH. KRUCK (Institut für anorganische Chemie der Universität Köln), Über das komplexchemische Verhalten des Trifluorophosphins.

Société chimique de Genève. Cours de perfectionnement. 20, 21 et 23 février: Electron Spin Resonance. Par le Dr E. A. C. LUCKEN (Cyanamid Institute, Genève) et par le Dr G. HOCHSTRASSER (Battelle Institute, Genève). 18.10 h. Petit Amphithéâtre, Ecole de chimie.

Section de Chimie de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 21 février: Prof. Dr. E. ELIEL (Université de Notre Dame, Indiana, USA), Conformational Analysis in Heterocyclic Systems. – 28 février: S. LEACH (Directeur de Recherches au CNRS, Orsay), Spectroscopie optique des radicaux libres.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 22. Februar: Prof. Dr. G. HANSEN (Carl-Zeiß-Werke, Oberkochen, Württemberg), Farbige Bilder im Mikroskop von farblosen Gegenständen (um 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

52. Schweizer Mustermesse. In Basel findet vom 20. bis 30. April 1968 die 52. Schweizer Mustermesse statt.

2. Internationale Verpackungsausstellung. Die Propack, 2. Internationale Verpackungsausstellung, mit Maschinen, Materialien, Halbfabrikaten und Fertigfabrikaten für Verpackung und Konditionierung, wird in der Zeit vom 7. bis 13. Juni 1968 in Brüssel durchgeführt. Auskunft erteilt die Messeleitung, Centennaire-Hallen, Brüssel 2 (Belgien).

41. Internationale Brüsseler Messe. Vom 20. April bis 1. Mai 1968 findet in den Centennaire-Hallen in Brüssel die 41. Internationale Brüsseler Messe statt.

Deutsche Bunsen-Besellschaft für Physikalische Chemie. Die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie findet vom 23. bis 26. Mai 1968 in Augsburg statt. Das Hauptthema lautet: Chemische Elementarprozesse. Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40/42, D-6 Frankfurt am Main.

Konferenz über Analytik. Unter der Schirmherrschaft der IUPAC wird vom 10. bis 15. September 1968 in Warschau (Polen) von der Kommission für Analytische Chemie der polnischen Akademie der Wissenschaft eine Analytische Konferenz veranstaltet. Näheres ist zu erfahren bei Dr. ADAM HULANICKI, Sekretär des Organisationskomitees, ul. Pasteura 1, Warschau 22 (Polen).

Internationaler Kongreß für Kunststoffe und Elastomere. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. G. NATTA findet vom 7. bis 10. Oktober 1968 in Mailand der obengenannte Kongreß statt mit dem Thema «Kunststoffe und Elastomere: Herstellung, Kennzeichen, Anwendung und Verarbeitung». Vorträge können bis zum 30. Juni 1968 (Zusammenfassungen bis zum

30. April 1968) eingesandt werden. Anmeldungen nimmt das Kongreß-Sekretariat der «Plast 68», Viale Teodorico 1912, Milano (Italien), entgegen.

Symposium über Chemische Kontrolle der menschlichen Umwelt. Unter Mitwirkung der IUPAC findet im Juli 1969 in Johannesburg (Südafrika) ein Symposium mit diesem Thema statt. Näheres ist zu erfahren beim Generalsekretariat der IUPAC, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel.

22. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie – 12. Internationale Konferenz über Komplexchemie. Diese beiden Veranstaltungen der IUPAC werden gleichzeitig in Sydney (Australien), vom 20. bis 27. August 1969 durchgeführt werden. Ein internationales Symposium über ERS- und KMR-Spektroskopie wird von der Australischen Akademie der Wissenschaften in Melbourne unmittelbar vor dem IUPAC-Kongreß veranstaltet. Auskunft: The Chairman, Organizing Committee, XXIInd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Box 2249U, GPO Melbourne (Australien), oder beim Generalsekretariat der IUPAC, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel.

Internationales Symposium «Destillation» 1969. Die Arbeitsgruppe «Destillation» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen veranstaltet in Zusammenarbeit mit der Institution of Chemical Engineers ein Symposium über Destillation mit den vier Themen: Transportphänomene, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Entwurf und Ausführung von Destillierkolonnen, Automation. Termin für das in Brighton (Großbritannien), stattfindende Symposium ist die Zeit vom 8. bis 10. September 1969. Korrespondenzen sind zu richten an die Institution of Chemical Engineering, 16 Belgrave Square, London S.W.1 (England).

4. Kongreß der Europäischen Föderation Korrosion. Das erste Zirkular für diesen Kongreß, der für die Zeit vom 7. bis 14. September 1969 in Amsterdam geplant wird, ist erschienen. Interessenten wenden sich an das Secretary Organizing Committee, Postbus 52, Delft (Niederlande).

International Symposium on Conformational Analysis. Ein Symposium zum Thema «Conformational Analysis—Scope and Limitations» soll vom 9. bis 12. September 1969 an der Université Libre in Brüssel durchgeführt werden. Es wird vor allem Forscher auf den Gebieten der organischen Chemie, der physikalischen organischen Chemie, der Pharmazie und der Biochemie interessieren. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an General Secretariat of the International Symposium on Conformational Analysis, 49, Square Marie-Louise, Brüssel 4 (Belgien).

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Birrer Philipp, stud. chem., Institut de Chimie organique, Université, Pérolles, 1700 Fribourg

de Polo Fred, stud. chem., c/o Dupasquier, Quartier St-Jacques 937, 1700 Fribourg

Eichenberger Waldemar Dr., Eschenweg 5, 3012 Bern

Gütiger Werner, dipl. Chemiker, Mägenwilerstraße 22, 5505 Brunegg

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.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im November 1967, kumulativ für Januar–November 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Nov. 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1967	Nov. 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Nov. 1966
Maschinen und Apparate	319 607	22,1	3 035 365	281 697	21,7	2 849 307
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	80 027	5,5	792 331	72 880	5,6	729 879
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	58 166	4,0	575 384	52 785	4,1	542 059
Diverse Fahrzeuge	9 432	0,7	89 313	12 589	1,0	91 872
Diverse Metalle	87 012	6,0	819 253	80 300	6,2	815 210
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 046	3,7	487 217	54 103	4,2	476 468
Uhren	230 434	15,9	1 962 267	213 951	16,5	1 828 222
Chemische Erzeugnisse	**273 588**	**18,9**	**2 825 259**	**238 342**	**18,4**	**2 602 431**
Textilien*	125 062	8,7	1 264 227	117 219	9,0	1 259 219
Erzeugnisse übriger Industrien	207 452	14,5	1 861 189	171 839	13,3	1 670 910
Total	1 444 826	100,0	13 711 805	1 295 705	100,0	12 865 577
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:			+ 11,5 %			+ 6,6 %

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Nov. 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1967	Nov. 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Nov. 1966
Maschinen und Apparate	136 460	9,1	1 625 871	158 945	10,6	1 640 098
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	92 374	6,1	813 970	84 348	5,6	745 316
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	34 527	2,3	348 368	31 886	2,1	362 344
Diverse Fahrzeuge	118 749	7,9	1 347 648	112 935	7,5	1 353 949
Diverse Metalle	161 926	10,8	1 775 292	181 597	12,1	1 812 026
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	63 157	4,2	607 029	58 194	3,9	572 327
Uhren	9 070	0,6	92 045	8 591	0,6	79 413
Chemische Erzeugnisse	**166 301**	**11,1**	**1 803 732**	**155 714**	**10,3**	**1 631 477**
Textilien*	127 468	8,5	1 563 829	131 427	8,7	1 410 011
Erzeugnisse übriger Industrien	591 346	39,4	6 274 473	580 118	38,6	5 913 447
Total	1 501 378	100,0	16 252 257	1 503 755	100,0	15 520 408
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	− 0,2 %		+ 4,7 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1967, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	November 1967	Total Jan.-Nov. 1967	November 1966	Total Jan.-Nov. 1966	November 1967	Total Jan.-Nov. 1967	November 1966	Total Jan.-Nov. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4086	43725	3606	41535	21532	176204	15536	164844
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	93171	945738	75835	796106	47383	576010	45499	494836
Pharmazeutische Erzeugnisse	*39*	57880	602023	53319	577645	11395	114048	9303	96921
Düngemittel	*31a*	204	2359	289	4165	3639	43965	3400	42154
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	62416	617850	56775	626882	12186	132437	11221	122065
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	11769	131648	10388	109835	5907	69886	6374	63926
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5932	61357	6623	63837	3877	46690	4154	42336
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	836	7472	536	6774	1448	17494	1594	17986
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	823	4708	343	2854	448	4922	278	3896
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	50	497	40	393	695	6448	642	6236
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	16574	198437	11523	185563	8550	100883	9606	106242
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	15799	164927	15733	147600	30574	322646	28871	291272
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	4048	44518	3332	39242	18667	192099	19236	178763
Total		273588	2825259	238342	2602431	166301	1803732	155714	1631477
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 14,8 %	+ 8,6 %			+ 6,8 %	+ 10,6 %		

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.

Neuseeland

Neuseeland hat am 24. August 1967 die Beitrittsurkunde von Brüssel vom 15. Dezember 1950 über das Zolltarifschema hinterlegt. Somit ist das Abkommen für Neuseeland am 24. November 1967 in Kraft getreten.

Ungarn

Gemäß einer Verordnung der ungarischen Regierung bildet der neue Zolltarif, der seit dem 1. Januar 1968 zur Anwendung gelangt, die Grundlage der Zollpolitik. Der neue Tarif basiert auf der Brüsseler Zollnomenklatur.

Indien

Seit einiger Zeit können auch «Non-Priority Industries» bereits dann neue Importlizenzen erhalten, wenn die Verschiffung von 70% der durch die alte Lizenz gedeckten Importwaren nachgewiesen werden kann.

Spanien

Als Folge der Abwertung der Währung wurde u. a. der Zollsatz für Farbstoffe der Zollposition 3205 um 50% des bisherigen Satzes gesenkt. Eine 40prozentige Verringerung erfuhren die Zollsätze für Kunststoffasern.

Uruguay

Mit Wirkung vom 1. Dezember 1967 wurde eine Anzahl Warenpositionen wieder zur Einfuhr zugelassen, so u. a. chemisch-pharmazeutische Produkte.

Pakistan

Um die möglichen ungünstigen Auswirkungen der Abwertung des £-Sterling zu mildern, sind u. a. auch Zollerhöhungen dekretiert worden. Von einer Erhöhung der Zölle auf beinahe allen industriellen Rohmaterialien um 10% sind jedoch Pharmazeutika sowie Dünger und Schädlingsbekämpfungsmittel ausgenommen.

Griechenland

Für die Einfuhr von ausländischen pharmazeutischen Rohstoffen ist ein Antrag an das Sozialfürsorgeministerium oder das Gesundheitsamt erforderlich. Dem Antrag ist die Rechnung des ausländischen Lieferanten beizulegen sowie eine Erklärung, nach welcher die Rohstoffe ausschließlich zur Fabrikation von Heilmitteln und Spezialitäten verwendet werden, die vom Obersten Gesundheitsrat genehmigt wurden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Appretur der Textilien. Von W. BERNARD. 2., neubearbeitete Auflage. VIII + 406 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 78,–. – Nach relativ kurzer Zeit (acht Jahren) ist die 2. Auflage dieser Darstellung der Appreturverfahren erschienen, was zeigt, daß für derartige Werke ein Bedürfnis besteht. Das Buch diskutiert eine große Zahl von Verfahren für alle Ausrüstungsstufen sämtlicher heute wichtigen Fasern und Fasergemische. Dabei ist die Beschreibung der Maschinen bedeutend besser als diejenige der Chemie der Appreturvorgänge. Deshalb sind einige neueste Verfahren, deren Wesen vorwiegend oder ausschließlich auf den chemischen Grundlagen aufgebaut ist, nicht oder in veralteter Weise dargestellt (z. B. Antifilzausrüstung der Wolle, Ausrüstung von Textilien aus organischen Lösungsmitteln). Stil, Zeichensetzung und Druckfehler lassen den Eindruck entstehen, daß das Buch in großer Eile geschrieben und gedruckt wurde. Der Preis ist für ein in 2. Auflage erscheinendes Werk, das zudem am Schluß 24 Seiten Inserate enthält (!), zu hoch. Für Forschung und Hochschulen kann das Buch nur als Nachschlagewerk für Praxisprobleme in Frage kommen; in den Betrieben der Textilindustrie wird es sich jedoch als nützlich erweisen. *H. Zollinger*

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von W. TZEBIATOWSKI. Herausgegeben von L. KOLDITZ. 2., berichtigte Auflage. XVII + 788 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965. Gebunden MDN 38,–. – Das Lehrbuch beginnt mit zwei die historische Entwicklung und die Errungenschaften des 19. Jahrhunderts betonenden Abschnitten über die Grundgesetze der chemischen Reaktion und das periodische System der Elemente. Die im dritten Abschnitt gegebene Einführung in die Atomstruktur, die wohl stets die wichtigste Grundlage für ein Verständnis chemischer Phänomene bleiben wird, beschränkt sich im wesentlichen auf die Darlegung des BOHRschen Atommodells. Es folgen zwar in knapper Darstellung Kritik und Vorbehalte zu dieser nun über fünfzig Jahre alten Theorie, aber ohne genügende Hinweise auf die heute akzeptierten Vorstellungen über den Bau der Atomhülle. Unter diesen Umständen halten wir die antiquiert anmutende Illustration des Li-Atoms nach BOHR-SOMMERFELD für völlig verfehlt und höchstens geeignet, dem Studierenden die weitere Einsicht in die moderne Theorie zu erschweren. – Mit ausführlichen Kapiteln über die Eigenschaften von Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff beginnt die relativ ausführliche und mit zahlreichen Daten gut belegte Systematik der Elemente und ihrer chemischen Eigenschaften. Ein kurzer, sehr oberflächlicher Abschnitt über die chemische Bindung und über Molekülbau wird erst später eingefügt, und der wichtige Begriff der Elektronegativität findet überhaupt erst bei der Systematik der Nebengruppenelemente Erwähnung. Der Autor befolgt mit diesem Aufbau das ältere, heute nicht mehr akzeptable Lehrbuchrezept, das die zwischen grundlegender Theorie und Empirie klaffende Lücke als zu groß erscheinen läßt und den Studierenden nicht dazu anzuregen vermag, nach einem Verständnis der Moleküleigenschaften aufgrund des elektronischen Aufbaus der Atome zu streben. Ebenso kläglich und fragmentarisch wirkt die Darstellung der Koordinationschemie, insbesondere der Theorie über Struktur und Bindung in Komplexverbindungen. Die bedeutenden Fortschritte, die auf diesem wichtigen Teilgebiet der anorganischen Chemie in den vergangenen fünfzehn Jahren erzielt wurden, sind nicht einmal angedeutet. Wir vermissen ferner ein Kapitel über Kinetik und Mechanismus, d. h. eine ausführliche Darlegung und Diskussion der jeder chemischen Reaktion zugrunde liegenden Teilvorgänge, ohne die z. B. katalytische Phänomene weder beschrieben noch verstanden werden können. Das vorliegende Werk kann als allgemeines Lehrbuch für Studierende der Chemie nicht empfohlen werden. *S. Fallab*

Lipid Chromatographic Analysis. Von G. V. MARINETTI. XVI + 537 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 23.50. – Der Herausgeber dieses modernen Übersichtswerkes über die heute in der Lipoidchemie zur Verfügung stehenden chromatographischen Trennmethoden ist selbst ein Pionier der Lipoid-Chromatographie und als solcher vorzüglich geeignet, eine Gruppe von Spezialisten als Mitarbeiter für ein solches Werk auszuwählen; die Namen vieler der beteiligten Autoren sind denn auch auf das engste mit den spektakulären Fortschritten auf dem Gebiete der lange vernachlässigten Lipoidtrennungstechnik verknüpft. Das Resultat dieser Arbeiten, wie es in dem vorliegenden Werk zum Ausdruck kommt, ist sehr beeindruckend. Für alle wichtigen Lipoidklassen sowie für die verschiedenen Bausteine der Lipoide stehen heute bewährte und leistungsfähige chromatographische Trennmethoden zur Verfügung. Dem Herausgeber ging es offensichtlich darum, eine vollständige Darstellung dieses Gebietes zu konzipieren, was ihm auch in bemerkenswertem Umfang gelungen ist. Der beim Mehrautorensystem immer wieder feststellbare Nachteil der Uneinheitlichkeit und Unvollständigkeit trifft denn auch für dieses Werk kaum zu. Fast alle Beiträge sind stark auf das Methodische ausgerichtet und erlauben dem Lipoidchemiker in vielen Fällen, direkt nach diesem Buch zu arbeiten. Dies gilt in besonderem Maße für die Beiträge von RONSER *et al.* über die säulenchromatographische Trennung und Bestimmung von Phospho-

lipoiden und Glykolipoiden, von DAWSON über die Methode der partiellen Hydrolyse von Lipoiden und die Zusammenfassung von KUKSIS, der in 100 Seiten umfassend über die Gaschromatographie der Neutralfette berichtet. Dem letzten Stand des Wissens entsprechen ebenfalls die Beiträge von ROBERTS über die Gaschromatographie von Inositol und Glycerin und von SWEELY und VANCE über die Gaschromatorgraphie der Kohlenhydrate aus Glykolipoiden. Weitere vorzügliche Beiträge über Kolonnen-, Papier- und Dünnschichtchromatographie von Phosphatiden, Glykolipoiden, Neutralfetten, Fettsäuren und die basischen Komponenten der Lipoide sowie über die Gaschromatographie der Fettsäuren, Fettaldehyde und der Alkoxy-Lipoide vervollständigen das Werk. Ein Autorenregister und ein knappes, aber hinreichendes Sachregister schließen das sauber gedruckte Buch ab, das sich in erster Linie an diejenigen richtet, welche selbst lipoidchemisch arbeiten. *P. Zahler*

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. – Der sehr rührige und aktive Verlag M. Dekker beginnt mit diesem Band über Poly-α-aminosäuren eine neue Serie über biolgische Makromoleküle, für die in Zukunft weitere Bände über einzelne Proteine, Polysaccharide, Nukleinsäuren usw. geplant sind. Der 1. Band beschäftigt sich mit Poly-α-aminosäuren, die als Proteinmodelle in den letzten Jahren zunehmend wichtiger geworden sind. Von den dreizehn Kapiteln beschäftigen sich zwölf mit allgemeinen Ausführungen über Struktureigenschaften und Untersuchungsmethoden, und lediglich eines ist über ein bestimmtes Makromolekül, nämlich Poly-L-Prolin. Die anderen Kapitel orientieren über Problematik und Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen (A. ELLIOTT), Infrarotspektren (T. MIYAZAWA), Lichtstreuung und Hydrodynamik (H. BENOIT, L. FREUND und G. SPACH), Röntgenographie an Polypeptid/Lösungsmittel-Systemen (P. SALUDJIAN und V. LUZZATI), Ultravioletttspektren (W. B. GRATZER), optische Rotationsdispersion (JEN TSI YANG), Zirkular-Dichroismus (S. BEYCHOK), Wasserstoffaustausch (S. W. ENGLANDER), dielektrische Eigenschaften (A. WADA), Theorie der nichtkovalenten Struktur (D. POLAND und H. A. SCHERAGA), biologische Eigenschaften (H. I. SILMAN und M. SELA) sowie Faktoren, die die Stabilität der Konformation bestimmen (G. D. FASMAN). Es ist dem Herausgeber somit gelungen, viele bekannte Fachleute zur Mitarbeit an diesem Werk zu verpflichten. Die einzelnen Kapitel sind durchwegs von hohem Niveau, aber trotzdem leicht lesbar geschrieben. Überschneidungen sind selten. Die Literatur ist praktisch vollständig erfaßt. Mit über 1500 Zitaten bildet das Buch eine wertvolle Referenzquelle für alle, die sich in der einen oder anderen Weise mit Poly-α-aminosäuren beschäftigen. Auf die weiteren Bände dieser Reihe darf man gespannt sein. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, der Preis allerdings sehr hoch. *H.-G. Elias*

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, seizième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER et P. MALANGEAU. 222 pages. Masson & Cie, Paris 1967. Broché 66 F. – Parmi les six articles qui constituent cette série, trois sont d'un intérêt général pour l'analyste: 1. *La dichroïmétrie selon* VELLUZ *et* LEGRAND, *principes et applications* (J. BARTOS). Définition du dichroïsme circulaire et son application au dosage et à la détermination des structures de substances organiques. 2. *L'analyse par activation, ses applications biologiques* (P. BLANQUET et D. COMAR). Etude approfondie des méthodes existantes, nombreux exemples d'applications, en particulier à la toxicologie. 3. *La spectrofluorimétrie, applications à l'analyse fonctionnelle et au contrôle des produits pharmaceutiques* (G. PITET). Les trois autres articles s'adressent au chimiste alimentaire; ce sont: 1. *Aspect actuel de la réglementation et de l'analyse du café* (P. NAVELIER). 2. *Analyse des bières: la densité, base de contrôle de la fermentation* (E. URION). 3. *Données actuelles sur la composition des insaponifiables* (J. P. WOLFF). *R. Brochon*

Reagents for Organic Synthesis. Von L. FIESER und MARY FIESER. VIII + 1457 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 210 s. – LOUIS und MARY FIESER sind bekannte und erfahrene Autoren von Büchern auf dem Gebiete der allgemeinen organischen Chemie. Das hier vorliegende Buch ist neuartig für das Gebiet der organischen Synthese. Ähnliche Werke existieren bereits für technisch-chemische Produkte. Das umfangreiche Buch führt in alphabetischer Reihenfolge eine sehr große Zahl von Verbindungen auf, die in den meisten Fällen von den heute bestehenden Präparatefirmen in den USA und in Europa erhalten werden können. Die betreffenden Verbindungen werden bezüglich ihrer physikalischen Daten (Schmelzpunkt usw.) charakterisiert und unter Angabe entsprechender Originalliteratur ihre Verwendung beschrieben. Für einige Verbindungen haben sich die Autoren mit wenigen Zeilen begnügt, bei andern erfolgt die Beschreibung auf mehreren Seiten. Einige Stichproben haben gezeigt, daß es den Autoren gelungen ist, ein enorm großes Material in neuartiger Weise zusammenzustellen. Als Nachschlagewerk wird sich dieses Buch sicher in vielen organischen Laboratorien sehr nützlich erweisen. *H. Zollinger*

Methods of Elemento-Organic Chemistry. Edited by A. N. NESMEYANOV and K. A. KOCHESHKOV. Vol. 3: *The Organic Compounds of Zinc and Cadmium.* By N. I. SHEVERDINA and K. A. KOCHESHKOV. X + 252 pages. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. Fl. 36.–. – This is the third volume to be published in a multivolume reference series on the subject of organometallic chemistry: *cf. Chimia 21* (1967) 270 and *ibid.* 485 for reviews of Vols. 1 and 2. – The work treats of organozinc and organocadmium compounds with a separate section of 43 pages being given over to the Reformatskii reaction. This widely used reaction of zinc and α-halo acid esters with ketones, aldehydes, N-substituted imides, ketenes, nitriles, anils and acid chlorides was last reviewed by R. L. SHRINER, *Organic Reactions*, Vol. 1 (1942) 1–37. The present section includes references to approximately 400 articles in the period 1941–62. The organic chemist will particularly welcome this updating. – As in the preceding volumes the organometallic derivatives of zinc and cadmium are first discussed in an Introduction, followed by a comprehensive description of Preparation and Reactions including expermiental details and designs of apparatus. Bibliographies at the end of each chapter or section and indices (author and subject) complete the volume. – It is noted that literature coverage extends through 1963 and partially into 1964. One might have hoped that this would have been brought to a more recent date in the English translation from the Russian edition. However, the research library has received another indispensable addition to its sources of organometallic chemistry. *H. H. Zeiß*

Die organische Analyse unter besonderer Berücksichtigung der Arzneistoffe. Begründet von K. H. BAUER und H. MOLL. 5., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von R. POHLOUDEK-FABINI und TH. BEYRICH. 736 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1967. Gebunden MDN 45,–. – Mit der 5. Auflage haben die Bearbeiter den Charakter des Buches verändert: sie behalten zwar die Kapiteleinteilung der 4. Auflage weitgehend bei, stellen aber in jeder Stoffklasse das Arzneimittel in den Vordergrund. Die Kapitel sind, unabhängig vom Trennungsgang nach STAS und OTTO, eingeteilt nach Verbindungsgruppen, welche sich durch gemeinsame chemische Reaktionen auszeichnen. Einzig die Antibiotika, Vitamine und Hormone bilden aus historischen und pharmakologischen Gründen je eine Stoffklasse für sich. Die Gliederung der Kapitel ist einheitlich, indem am Anfang immer die für die gesamte Stoffklasse allgemein gültigen qualitativen Reaktionen und anschließend für die einzelnen Verbindungen die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften und speziellen Nachweisreaktionen bzw. quantitativen Verfahren beschrieben werden. Zu begrüßen ist, daß neben den beibehaltenen Farbreaktionen neu Mikroreaktionen und papier- und dünnschichtchromatographische Methoden aufgenommen wurden. Neu ist ebenfalls eine Zusammenstellung von Arzneistoffen mit ihren Extinktionsmaxima im Tabellenteil. Auf eine theoretische Interpretation der beschriebenen Reaktionen wird verzichtet, ebenfalls auf die Beschreibung der allgemeinen Arbeitsverfahren wie Dünnschichtchromatographie, Schmelzpunktbestimmung usw. Zahlreiche Literaturangaben in Fußnoten verweisen auf die Originalliteratur. In einem speziellen Kapitel geben die Bearbeiter einen «Kurzen Leitfaden für die Untersuchung therapeutisch verwendeter Substanzen». Der Benutzer erhält Richtlinien für die Isolierung von Arzneistoffen aus Arzneizubereitungen. Zu einer raschen Orientierung verhilft nicht nur ein ausreichendes Sachregister, sondern bei den speziellen Nachweisreaktionen für einzelne Substanzen werden in der oberen inneren Ecke der Seite die Seitenzahlen der jeweils gültigen allgemeinen quantitativen Verfahren und qualitativen Reaktionen angegeben. Zwar fehlen einige neuere Arzneistoffgruppen (z. B. Diazepinderivate), doch enthält der neu überarbeitete, vom Verlag sorgfältig ausgestattete «Bauer-Moll» so viel an dargebotenem analytischem Stoff, daß er bald für jedermann, der sich mit Arzneimittelanalyse befaßt, ein wichtiges Hilfsmittel sein wird. *N. Tüller*

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. – Die Serie *Progress in Physical Organic Chemistry* hat sich bereits gut eingeführt. Der vorliegende Band enthält drei Arbeiten. BACIOCCHI und ILLUMINATI berichten über elektrophile aromatische Substitutionen an Polyalkylbenzolen. ZUMAN faßt neuere Ergebnisse polarographi-

scher Untersuchungen an organischen Reaktionen zusammen und LE NOBLE behandelt die Kinetik von Reaktionen in Lösung unter Druck. Es fällt auf, daß im letztgenannten Artikel ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß die Literatur bis Ende 1966 erfaßt wurde, während in der Arbeit über Polyalkylsubstitutionen nur vereinzelte Veröffentlichungen von 1965 und 1966 erwähnt wurden. Dies ist aber kaum ein Fehler der beiden italienischen Autoren, da deren Manuskript, wie dem Referenten bekannt ist, bereits 1965 abgeschlossen wurde. Der Wert derartiger Fortschrittsberichte in alljährlich erscheinenden Serien wird natürlich durch eine verzögerte Veröffentlichung wesentlich beeinträchtigt. Alle drei Arbeiten bieten den Interessenten auf diesen Gebieten viel Interessantes. Erfreulich ist die Tatsache, daß die Herausgeber immer wieder neue Gebiete, deren Anwendungsmöglichkeiten noch wenig bekannt sind, berücksichtigen. Die Arbeit von LE NOBLE ist ein gutes Beispiel dafür. Solche Serienwerke können auf diese Weise über den Rahmen einer Sammlung von Spezialartikeln methodisch auf das Gesamtgebiet der physikalisch-organischen Chemie anregend wirken. *H. Zollinger*

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). 2nd Edition. Vol. 13: *Manganese Compounds to Nitrophenols*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 894 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – Der vorliegende 13. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* behandelt die Stichworte «Manganese Compounds to Nitrophenols» und ist wiederum von einer großen Anzahl (65) Fachleuten aus Hochschule und Industrie bearbeitet worden. Dies bürgt zwar für eine einwandfreie Behandlung des Stoffes, doch geht dabei leider die Einheitlichkeit manchmal verloren. Unter den behandelten Titeln sind durch besonders gute Darstellung: Mass Spectrometry, Mechanical Testing, Mercury, Mercury Compounds, Microchemistry und Microorganisms hervorzuheben. Bei der Geschichte der Methanolsynthese (S. 374) ist richtigzustellen, daß das Verfahren der BASF auf eigenen Arbeiten von M. PIER und Mitarbeitern beruht und nicht von PATART «geborgt» wurde. Dabei kamen der BASF die bei der Ammoniaksynthese gewonnenen Erfahrungen bei Hochdruckreaktionen sehr zustatten. Alle späteren Verfahren stellen Abwandlungen der BASF-Patente dar. Die Nitrierung (S. 784) ist vom theoretischen Standpunkt sehr gut behandelt, doch vermißt man eine Tabelle der großtechnischen Nitroprodukte und Angaben über die zu ihrer Herstellung verwendeten Apparaturen. Nur Nitrobenzol, die Nitrotoluole und Nitrofuran sind eingehend beschrieben. Als weitere interessante Darstellungen sind die Metal Surface Treatments, Methacrylic Compounds, Molybdenum Compounds, Naththalene und Nathalene Derivatives sowie Nickel und Nickel Compounds zu erwähnen. Bei den Naththalenecarboxylic Acids (S. 690) fehlt ein Hinweis auf die für Farbstoffsynthesen wichtige Naphthalin 1,4,5,8-Tetracarbonsäure. – Auch der vorliegende Band zeichnet sich durch klare Darstellung der behandelten Gebiete, durch guten Druck und vorzügliche Ausstattung aus. *H. Hopff*

Table of Isotopes. Par C. M. LEDERER, J. M. HOLLANDER and I. PERLMAN. 6th Edition. XII + 594 pages. Wiley, New York / London, 1967. Relié 64 s, cartonné 38 s. – Il s'agit de la 6e édition du travail publié pour la première fois en 1940 par J.-J. LIVINGOOD et G. I. SEABORG dans la *Review of Modern Physics*, et sans cesse remis à jour depuis lors. D'importants changements ont été apportés à l'ouvrage depuis l'édition précédente (1958), à commencer par son format et sa présentation; c'est ainsi qu'il apparaît maintenant divisé en deux sections principales: la table I énumère les nuclides stables et instables dans l'ordre des éléments et des nombres atomiques, les propriétés nucléaires essentielles sont présentes, mais les données détaillées de la spectroscopie omises; la table II donne alors les schémas de désintégration et les diagrammes des états énergétiques. Cette division, à première vue artificielle, allège et régularise la typographie, et doit permettre au lecteur un notable gain de temps. Dans les tables, les données reportées ont été sélectionnées, afin de faciliter la lecture; une très abondante bibliographie permet toutefois de retrouver l'ensemble des valeurs publiées. Un appendice rassemblant de nombreuses tables ou courbes complète l'ouvrage de manière très heureuse: citons notamment: constantes fondamentales, standards de spectroscopie nucléaire (rayons γ, électrons, particules α, ...), énergies de liaison électroniques, nomogrammes pour le calcul des activités spécifiques et des valeurs de log ft, courbes des coefficients de conversion, diagrammes des niveaux nucléaires théoriques. Il s'agit donc d'un outil de travail remarquable, soigneusement mis à jour (début 1966), appelé mieux encore que ses devanciers à rendre un service journalier tant au physicien nucléaire qu'au radiochimiste. *P. Lerch*

Internal Reflection Spectroscopy. Von N. J. HARRICK. XIV + 327 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 132 s. – Ein noch recht neuer und in der Praxis erst an wenigen Stellen eingeführter Zweig der optischen Spektroskopie bildet die sogenannte «Internal Reflection»-Spektroskopie. Man versteht darunter jene Technik zur Registrierung optischer Spektren, bei der das zu untersuchende Material mit einem Medium mit höherem Brechungsindex in Kontakt gebracht und die Lichtreflexion von der Berührungsfläche gemessen wird, üblicherweise bei einem Einfallswinkel, dessen Größe über dem kritischen Winkel liegt. Unter geeigneten apparativen Bedingungen können mit dieser Technik Spektren erhalten werden, die den auf üblichem Weg erhaltenen Absorptionsspektren sehr ähnlich sind. Im vorliegenden Buch werden Theorie, Instrumentierung und Anwendungsbeispiele in einer solchen Weise diskutiert, die es dem Spektroskopiker erlaubt, diese Technik auf seine eigenen Probleme zu übertragen. Es werden dabei nicht nur die Vorteile und Stärken der «Internal Reflectance»-Spektroskopie aufgezeigt, sondern auch sehr klar dargestellt, in welchen Fällen diese Methoden nicht angewendet werden sollen. Ein ausführliches und aktuelles Literaturverzeichnis vervollständigen das Werk, das den heutigen Stand der Technik in der Sprache des Spektroskopikers in vorzüglicher Weise darstellt. *J. T. Clerc*

Chromatography. Herausgegeben von E. HEFTMANN. 2. Auflage. XLII + 851 Seiten. Verlag Reinhold, New York 1967. Gebunden $ 27.50. – Mit dem vorliegenden Werk ist versucht worden, eine alle Gebiete der Chromatographie in Theorie und Praxis eingehend behandelnde Zusammenfassung zu geben. Angesichts der Schwierigkeiten, die einem solchen Unterfangen entgegenstehen, ist dieser Versuch recht gut gelungen. Es dürfte vor allem das Verdienst des Herausgebers sein, daß der Umfang des Buches nicht noch größer geworden ist und daß trotz der Mitarbeit von 40 Autoren Doppelspurigkeiten weitgehend vermieden wurden. – Das Buch ist in zwei Teile gegliedert; im ersten Teil werden Theorie und allgemeine Technik der verschiedenen chromatographischen Methoden (u. a. Säulen-, Papier-, Dünnschicht-, Ionentausch-, Gaschromatographie, Elektrophorese, Gelfiltration) in gedrängter, aber doch leicht verständlicher Form behandelt. Der zweite Teil ist der Anwendung chromatographischer Methoden in verschiedenen Teilgebieten der Chemie, Biochemie und Biologie gewidmet (u. a. Anwendung auf Aminosäuren, Peptide, Proteine, Lipide, Terpene, Steroide, Kohlehydrate, Alkaloide, Nukleinsäuren, Porphyrine, Phenole, Vitamine, Antibiotika, anorganische Ionen, Kohlenwasserstoffe, Gase). – Aufgrund des ausführlichen Sachregisters und den bis etwa Mitte 1965 nachgeführten Literaturzusammenstellungen dürfte das Buch als umfassendes Nachschlagewerk allen jenen von Nutzen sein, die in irgendeiner Weise an chromatographischen Methoden interessiert sind. *J. T. Clerc*

Treatise on Analytical Chemistry. Herausgegeben von I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING und E. B. SANDELL. Vol. 7, Part I: *Theory and Practice*. Seiten 4247 bis 4868. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 160 s. – Dieser nun erschienene Band behandelt die Messung klassischer physikalischer Größen: Masse, Volumen, Druck, Dampfdruck, osmotischer Druck, Dichte, spezifisches Gewicht, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Viskosität, Löslichkeit, Sedimentation. – Mit der bei diesem die gesamte analytische Chemie erschöpfend behandelnden Monumentalwerk üblichen Perfektion werden sämtliche meßtechnisch relevanten Aspekte besprochen. Auch die Auswertung und Verarbeitung der anfallenden Daten sowie die Präsentation der Resultate wird angemessen berücksichtigt. – Es handelt sich hier um ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk, in dem sämtliche den Praktiker interessierenden Punkte leicht aufzufinden sind. *J. T. Clerc*

Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Von R. W. HOFFMANN. XI + 386 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 58,–. – Das Erscheinen der vorliegenden Monographie über *Dehydrobenzene and Cycloalkynes* wird von allen Fachgenossen sehr begrüßt werden. Bei dem großen Interesse, das heute den reaktiven Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen entgegengebracht wird, war eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes sehr verdienstvoll. Seit den Pionierarbeiten von WITTIG hat sich die Zahl der Arbeiten über die Reaktionen der Arine vervielfacht. Nach einem allgemeinen Überblick über die Nomenklatur und Geschichte des Dehydrobenzols wird seine Bildung aus Arylhalogeniden und *o*-anionisierten Benzolderivaten nach den verschiedenen Abgangsgruppen (neutrale Moleküle, Amine, Sulfide, Jodbenzol, Stickstoff, Quecksilber usw.) besprochen. Es folgen die Bildung durch Spaltung von zyklischen Systemen und Heterozyklen, wie 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-Dioxid. In weiteren Kapiteln werden die polaren und unpolaren Additionsreaktionen des

Dehydrobenzols, besonders die Cycloaddition zu 3-, 4- und 5gliedrigen Ringen, die Diels-Alder-Addition sowie die Radikalreaktionen des Dehydrobenzols, seine Struktur und Reaktivität vom Standpunkt der Elektronentheorie behandelt. – Die drei letzten Kapitel sind den Dehydroheterozyklen gewidmet. Nach einer Besprechung ihrer Bildung aus *o*-anionisierten halogenhaltigen Heterozyklen werden die verschiedenen Bildungsweisen und Reaktionen besprochen. Anschließend folgt eine Übersicht über andere dehydroaromatische Zwischenprodukte und Cycloalkyne. Auch wird hier die Bildung aus 1-Halogencycloalkenen, aus 1,2-Dihalogencycloalkenen und durch Umlagerung von Cycloalkyliden-Halogencarbanionen sowie die Additionsreaktionen und Diels-Alder-Additionen, die Isomerisation und ihre Reaktivität diskutiert. Allen Reaktionstypen ist ein vollständiges Literaturverzeichnis bis 1966 beigegeben. Die vorliegende Monographie gibt einen sehr anregenden Überblick über die Chemie des Dehydrobenzols und seiner Derivate. Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen. *H. Hopff*

An Introduction to the Alkaloids. Von G. A. Swan. 326 Seiten. Blackwell, Oxford/Edinburgh 1967. Gebunden 63 s (Fr. 37.30). – Der Verfasser legt uns ein Werk vor, das eine zeitgemäße und zugleich umfassendere Darstellung der Alkaloide enthalten soll, als sie normalerweise in den Lehrbüchern der Chemie zu finden ist. Dabei wird auf die vielen belastenden Einzelheiten der großen Standardwerke verzichtet, und der Studierende kann sich in einem Band mit allen wesentlichen Aspekten bekannt machen. Es werden allerdings gewisse Kenntnisse der Chemie der Heterozyklen und der Anwendung der modernen physikalisch-chemischen Hilfsmittel vorausgesetzt. Das Werk hat vorwiegend chemischen Charakter, unterläßt es aber nicht, auch die wichtigsten pharmakologischen Eigenschaften und die Bedeutung der in der Medizin verwendeten Alkaloide zu beleuchten. Die biogenetischen Gesichtspunkte werden für das ganze Alkaloidgebiet im Schlußkapitel zusammengefaßt. – Man ist überrascht, wie geschickt und reichhaltig der Verfasser den Stoff ausgewählt hat. Die übersichtliche Gliederung von Formelbildern und Text erlaubt eine spielend leichte Lektüre. Wo auf Einzelheiten verzichtet werden muß, gestattet der Hinweis auf die entsprechenden Kapitel in den großen Übersichtswerken und die Angabe der bedeutendsten Originalarbeiten (bis Anfang 1966) ein müheloses weiteres Eindringen in die Materie. – In seinem Vorwort weist der Autor darauf hin, daß er bei einigen Alkaloidgruppen aus Platzgründen zu drastischen Kürzungen gezwungen war. Hierzu sei bemerkt, daß sich die Beschränkung der großen Gruppe der Amaryllidaceen-Alkaloide auf knapp 5 Seiten insofern rechtfertigt, als im Schlußkapitel noch ausführlich auf ihre Biogenese eingegangen wird. Anders beurteilen wir das Kapitel «Miscellaneous alkaloids», welches als einziges enttäuscht hat. Auf 7 Seiten zusammengedrängt, befindet sich hier eine inhaltlich ungenügende und in der Darstellung unglückliche Abhandlung über die Steroid-Alkaloide, die Mono- und Diterpen-Alkaloide, Colchicin, Muscarin, Lunarin usw. Zusätzliche 10 Druckseiten hätten genügt, um auch hier eine dem hohen Standard des Gesamtwerkes entsprechende Abrundung zu gewährleisten. – Als nützliche Ergänzung seien noch die folgenden kürzlich erschienenen und deshalb in der Bibliographie nicht berücksichtigten Werke erwähnt: *The Alkaloids*, Band IX (1967) von R. H. F. Manske (vgl. *Chimia 22* [1968] 62) und *Indole Alkaloids* (An Introduction to the Enamine Chemistry of Natural Products, von W. I. Taylor, Pergamon Press, 1966). *J. M. Müller*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Oxygen and Oxidation. Theories and Techniques in the 19th Century and the First Part of the 20th. Von E. Farber. VIII + 111 Seiten. Washington Academy of Sciences, Washington 1967. Broschiert $ 4.25.

Topics in Stereochemistry, Vol. 1. Herausgegeben von N. L. Allinger und E. L. Eliel. X + 254 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 117 s.

1,2-Cycloaddition Reactions. The Formation of Three- and Four-Membered Heterocycles. Von Linda Lee Muller und J. Hamer. X + 362 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 140 s.

Théorie quantique de la réactivité chimique. Par R. Daudel. Traité de physique théorique et de physique mathématique, XXIV. Ouvrage réunis par J.-L. Destouches. 202 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Broché 38 F.

Pigments. An Introduction to their Physical Chemistry. Von D. Patterson. XII + 210 Seiten. Elsevier, Amsterdam 1967. Gebunden Dfl. 20.–.

Progress in Chemical Toxicology, Vol. 3. Herausgegeben von A. Stolman. XIV + 413 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 16.00.

Elements and Formulae of Special Relativity. Von E. A. Guggenheim. X + 63 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 21 s.

Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy. Von J. A. R. Samson. X + 348 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 131 s.

Heterocyclic Compounds, Vol. 9. Herausgegeben von R. C. Elderfield. VIII + 377 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 234 s.

Gas Effluant Analysis. Herausgegeben von W. Lodding. XII + 220 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 10.75.

Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln. Fortbildungskurs vom 4. und 5. April 1967 am Agrikulturchemischen Institut der ETH in Zürich. Herausgegeben von den Kursleitern J. Solms und H. Neukom. 288 Seiten. Forster-Verlag, Zürich 1967. Broschiert Fr. 59.–.

Nahrungsmittelbestrahlung. Stand und zukünftige Möglichkeiten. Herausgegeben von J. C. Somogyi, mit Beiträgen von J. F. Diehl, K. Lang, J. G. van Kooy, H. E. Goresline, H. Münzel, R. Fritzsche und J. C. Somogyi. Vorträge einer Tagung, veranstaltet vom Institut für Ernährungsforschung, Stiftung im Grüene, am 7. April 1967 in Zürich. 84 Seiten. Forster-Verlag, Zürich 1967. Broschiert Fr. 9.–.

Advances in Chemical Physics, Vol. XIII. Herausgegeben von I. Prigogine. X + 398 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 115 s.

Contribution à l'étude de couches protectrices pour le Niobium à base de phases intermétalliques. Par N. Perlhefter et B. Lux. 98 pages. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, édité par le Service de Documentation Scientifique et technique de l'armement, Paris 1967.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. Müller. Band X, Teil 4: *Stickstoffverbindungen* I/4. *Oxime*, bearbeitet von H. Metzger. *Nitrone*, bearbeitet von W. Rundel. *Oxaziridine*, bearbeitet von W. Rundel. *Aliphatische Diazoverbindungen*, bearbeitet von B. Elstert, M. Reglitz, G. Heck, H. Schwall. *Diazirine*, bearbeitet von M. Bauer und E. Müller, XLVII + 1045 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1968. Gebunden $ 74.25 (Subskriptionspreis $ 66.85).

Proceedings of the VIIth International Congress of Nutrition, Hamburg 1966 – VII. Internationaler Ernährungskongreß, Hamburg 1966. Herausgegeben von J. Kühnau und H.-D. Cremer. 5 Bände mit insgesamt LVI + 3016 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig. Preis der 5 Bände insgesamt DM 380,–. (Band I: DM 64,–; Band 2: DM 49.50; Band 3: DM 76,50; Band 4: DM 148,50; Band 5: DM 112,50).

Coulometry in Analytical Chemistry. Von G. W. C. Milner und G. Phillips. X + 207 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 30 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Pyrovatex CP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Flammschutzmittel zur kochwasch- und chemischreinigungsbeständigen Ausrüstung von Baumwolltextilien. Das phosphorhaltige, faserreaktive Produkt zeichnet sich vor allem durch seinen hervorragenden Flammfesteffekt und dessen permanente Beständigkeit sowie eine geringe Griffbeeinflussung aus. Pyrovatex CP kann auf konventionellen Maschinen eingesetzt werden. Pyrovatex CP ist mit anderen Appreturmitteln wie den ®Phobotex-Marken zur Hydrophobierung oder Oleophobierung, den ®Sapamin-Marken zur Weichgriffausrüstung und den ®Lyofix-Marken (Aminoplastharze) kombinierbar.

® = Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 3 1968 Pag. 101–152

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7. und 8. September 1967 in Brunnen. Das Symposium war

Prof. Dr. Heinrich Hopff

der die drei ersten Symposia über makromolekulare Stoffe entscheidend mitgestaltet hat, anläßlich seiner Emeritierung gewidmet. Die am Symposium gehaltenen Vorträge kommen in den Faszikeln 3, 4 und 5 zum Abdruck.

Vernetzte Hochpolymere I

Die Struktur vernetzter Polymerer*

Von Hans-Georg Elias

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

Summary

The chemical and physical structures of ordered and random networks are reviewed. Three definitions are used to differentiate networks from non-crosslinked structures: a phenomenological (insolubility, limited swelling, infusibility), molecular (chemical and physical bonds, functionality of primary molecules, arrangement of structural elements) and operational ones (mechanical behaviour on stress, etc.). The implications of the definitions are discussed. Ordered networks may be divided into cages, ladder, sheet and space polymers, random networks into intermolecular and intramolecular networks. Examples are given for each type of network.

1. Einführung

Mit dem Begriff «Struktur vernetzter Polymerer» verbinden Wissenschaftler und Techniker oft unterschiedliche Vorstellungen. Unter einem «Polymeren» seien in dieser Übersicht alle makromolekularen Substanzen im weiteren Sinne verstanden, also nicht nur Stoffe aus einem einzigen Grundbaustein[1] oder sogar nur makrozyklische Verbindungen mit einer einzigen Sorte von Grundbausteinen[2]. Der Gebrauch des Begriffs «Polymer» anstelle des sonst üblichen «Makromolekül» drängt sich bei den hier behandelten Problemen auf, da ein Molekül üblicherweise als körperliche Einheit mit im Zeitmittel stabiler räumlicher Anordnung der Atome angesehen wird. Aus dieser Definition des Moleküles folgt u.a. die Forderung nach Isolierbarkeit, und gerade diese wird bei vernetzten Polymeren fraglich.

Auch der Begriff der «Struktur» ist etwas verschwommen. Er wird im folgenden sowohl im Sinne des Chemikers als auch des Physikers verwendet. Zur chemischen Struktur werden Konstitution, Konfiguration und Mikrokonformation (Konformation um einzelne Einfachbindungen) gezählt, zur physikalischen Struktur die Makrokonformation einzelner Moleküle (Bruttokonformation, Konformationsstatistik ganzer Moleküle oder von Molekülteilen) sowie die gegenseitige Anordnung von Molekülen oder Ketten (Orientierung, Kristallinität usw.) bzw. von Molekülverbänden (gelegentlich als Überstruktur bezeichnet).

Schwieriger wird es schon mit dem Begriff der Vernetzung. Aus Diskussionen mit verschiedenen Fachkollegen ging hervor, daß mit diesem Wort in der Regel die Begriffe «unlöslich», «kovalente Vernetzungsstellen», «dreidimensional» und «unregelmäßiger Aufbau» assoziiert werden. Als Beispiel wird meist das Kopolymer aus Styrol und Divinylbenzol genannt. Viele Lehrbücher beschränken sich dann auch bei der Besprechung der Vernetzung auf derartige Typen von Polymeren[2–8]. Andere Lehrbücher rechnen zu den vernetzten Polymeren aber auch die zweidimensional aufgebauten

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7./8. September 1967 in Brunnen (Schweiz).

[1] Deutschsprachige Nomenklaturkommission, *Makromol. Chem. 38* (1960) 1.

[2] W. Kern und R.C. Schulz in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band *XIV*/1, S. 4, Verlag Thieme, Stuttgart 1961.

[3] H. Batzer, *Einführung in die Makromolekulare Chemie*, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1958, S. 8 und 13.

[4] F.W. Billmeyer jr., *Textbook of Polymer Chemistry*, Interscience, New York 1957, S. 5.

[5] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1953, Kapitel II-1, IX und XI.

[6] Ch. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York 1961, S. 5.

[7] R. W. Houwink, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954, S. 63 ff. (W. Kern und H. Kämmerer), S. 108 (F.H. Müller).

[8] D. Margerison und G.C. East, *Introduction to Polymer Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1967, S. 7.

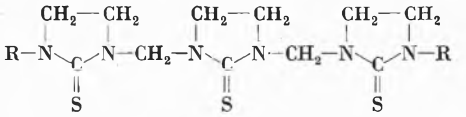
Schichtenpolymeren[9,10] und solche, die über physikalische Bindungen (Van-der-Waals-Bindungen) vernetzt sind[10–12]. Die Van-der-Waals-Bindungen werden in den zitierten Lehrbüchern meist noch als Nebenvalenzkräfte bezeichnet.

2. Definition der Vernetzung

Dieser kurze Abriß zeigt, daß man bei der Definition der Vernetzung drei verschiedene Arten von Definitionen unterscheiden kann, nämlich phänomenologische, molekulare und operative.

Die *phänomenologischen* Definitionen gehen von der unmittelbaren Erfahrung der Sinne aus. Sie definieren ein vernetztes Polymeres als ein unlösliches und unschmelzbares Produkt. Von diesen beiden Forderungen ist die nach «Unschmelzbarkeit» in jedem Fall unhaltbar. Gerade die heute technisch bedeutenden vernetzten Polymeren sind ja amorph, und amorphe Substanzen können *per definitionem* keinen Schmelzpunkt aufweisen. Die Forderung nach «Unschmelzbarkeit» kommt historisch gesehen wahrscheinlich durch eine Verwechslung der Schmelztemperatur mit der Fließtemperatur zustande. Die Schmelztemperatur ist eine Umwandlungstemperatur 1. Ordnung für ferngeordnete Strukturen. Fließtemperaturen können im Schmelzpunktsröhrchen oder mit der Kofler-Bank bestimmt werden. Bei niedermolekularen, kristallinen Substanzen fallen Schmelzpunkt und Fließpunkt in der Regel praktisch zusammen, da sich dort beim Schmelzpunkt die Viskosität um mehrere Zehnerpotenzen ändert und die Viskosität der Schmelze niedrig ist. Bei vernetzten, amorphen Polymeren kann wegen der hohen Formbeständigkeit natürlich kein Fließen mehr auftreten. Es gibt ferner aber auch vernetzte anorganische Polymere, die schmelzbar sind. Beim Schmelzen wird jedoch die Gitterstruktur, die hier die Vernetzung hervorruft, zerstört und die makromolekulare Struktur abgebaut. Das hat wiederum dazu geführt, daß man diese anorganischen Polymeren nicht als Makromoleküle angesehen hat, da die Forderung nach einer Isolierbarkeit der Moleküle, d.h. hier nach Überführbarkeit in den gelösten Zustand, nicht zu erfüllen war.

Daß «Unlöslichkeit» kein gutes Kriterium für die Vernetzung ist, belegen viele Beispiele. Polyacrylnitril wurde z.B. so lange als vernetztes Polymer angesehen, bis Dimethylformamid als Lösungsmittel gefunden wurde. Das Kondensationsprodukt aus Äthylenthioharnstoff und Formaldehyd (I) (Abb. 1) erwies sich mit R = H in allen (d.h. allen untersuchten!) Lösungsmitteln als unlöslich. War jedoch R = Cl–C_6H_4–CO–, so löste sich das Produkt in verschiedenen Lösungsmitteln[13]. Für weitere Beispiele vgl.[14]. Letztlich krankt also diese Forderung wie die aller phänomenologischer Definitionen daran, daß sie die Geschicklichkeit und die Findigkeit des Experimentators zur Grundlage einer wissenschaftlichen Definition macht.



(I)

Abb. 1. Kondensationsprodukt aus Äthylenthioharnstoff und Formaldehyd[13]. R = H– oder Cl–C_6H_4–CO–

Auch das phänomenologische Kriterium der «begrenzten Quellbarkeit» ist von zweifelhaftem Wert. Hochgeordnete vernetzte Polymere und die sogenannten makroporösen Netzwerke (vgl. weiter unten) quellen nicht oder nur kaum merklich in verschiedenen Lösungsmitteln, obwohl sie nach Aufbau und Synthese zu den vernetzten Polymeren zu zählen sind. Die begrenzte Mischbarkeit kann dagegen von der begrenzten Quellbarkeit relativ einfach durch Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur unterschieden werden.

Die phänomenologischen Definitionen sind also zur Charakterisierung der vernetzten Polymeren nur mit Vorsicht anzuwenden. Wissenschaftlich sinnvoller, aber notwendigerweise abstrakter, sind die *molekularen* Definitionen. Molekulare Definitionen bauen auf der Natur der Einzelbindung, der Funktionalität der primären Moleküle vor der Vernetzung und die gegenseitige Anordnung der Grundbausteine auf. Da diese Anordnung das eigentliche Thema dieses Übersichtsvortrages darstellt, sei sie weiter unten im einzelnen besprochen. Die Beschreibung der Anordnungen ist jedoch weitgehend unabhängig von der Natur der Bindung. Es muß daher zuvor eine Konvention getroffen werden, welche Arten von Bindungen noch zu den Vernetzungen gezählt werden sollen und welche nicht. Das Problem ist wichtig, da verschiedene physikalische Methoden zur Strukturaufklärung vernetzter Polymerer auf operative Definitionen zurückgreifen. Elastizitätsmessungen erfassen z.B. auch Verschlaufungen, die nach der molekularen Betrachtungsweise keine Vernetzungsstellen sind.

Die STAUDINGERsche Definition betrachtete nur Vernetzungen über kovalente Bindungen als eigentliche Vernetzungsstellen. Diese Definition beinhaltet also Unpolarität der Bindung, relativ hohe Bindungsenergie und bezieht sich zudem auf eine einzelne Bindung. Die Unpolarität bedeutet eine hohe Aktivierungsenergie für die Spaltung der Bindung und damit ein Überdauern der individuellen Bindung im Kontakt mit verschiedenen physikalischen Lösungsmitteln, wie sie für Kohlenstoff-

[9] M.L. HUGGINS, *Physical Chemistry of High Polymers*, Wiley, New York 1958, S. 2.
[10] K. HAMANN, *Die Chemie der Kunststoffe*, Verlag de Gruyter, Berlin 1960, Sammlung Göschen, Band 1173, S. 104 ff.
[11] B. VOLLMERT, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1962, S. 26.
[12] M.L. MILLER, *The Structure of Polymers*, Reinhold, New York 1966, S. 316.
[13] H. STAUDINGER und G. NIESSEN, *Makromol. Chem. 15* (1955) 75.
[14] W. FUNKE, *Advances Polymer Sci. 4* (1965) 157.

ketten charakteristisch ist. Relativ hohe Bindungsenergien kommen andererseits auch bei ionischen Bindungen vor, während andere kovalente Bindungen wie die —O—O-Bindung verhältnismäßig niedrige Bindungsenergien aufweisen. Entscheidend ist jedoch für unser Problem der Bezug auf *eine* einzelne Bindung. Liegen nämlich die Vernetzungsstellen in hoher Konzentration und Ordnung vor, so ist für die Sprengung dieser Einheit eine sehr hohe Energie notwendig, und zwar wegen der Summation auch dann, wenn die einzelne Bindung nur eine relativ geringe Energie aufweist. Dazu kommt, daß die Sprengung solcher Vernetzungseinheiten aus entropischen Gründen unwahrscheinlicher wird. Beispiele dafür sind die Doppelhelices der Desoxyribonukleinsäure, die Kristallite bei partiell kristallinen synthetischen Polymeren usw. Wegen des Entropiefaktors bezieht sich hier die Bindungsstärke auf den gesamten geordneten Bereich, einschließlich der Umgebung (z.B. hydrophobe Bindung), nicht auf eine einzelne Bindung.

Für viele mechanische Eigenschaften ist es nun ziemlich gleichgültig, ob eine Vernetzungsstelle oder ein Vernetzungsbereich durch chemische oder physikalische Bindungen zustande kommt. Entscheidend ist nur die Wirkung *(operative* Definition der Vernetzung). Diese Definition einer Vernetzung ist vom Standpunkt des Chemikers aus sehr weitgehend, da sie außer kovalenten und koordinativen Bindungen nicht nur Ionen-, Wasserstoffbrücken- und Entropiebindungen einschließt, sondern auch z.B. Kristallite und Verschlaufungen (Abb. 2). Viele physikalische Methoden sprechen aber nur auf alle vorhandenen Vernetzungen an. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß physikalische Methoden andere Werte für die Konzentration an Vernetzungsstellen liefern als chemische Verfahren.

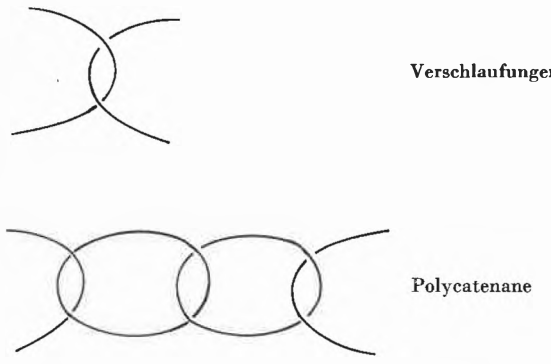


Abb. 2. Schematische Darstellung von Verschlaufungen und Polycatenan-Strukturen

Operative Definitionen sind aber nicht nur für den Physiker und den Anwendungstechniker interessant, sondern auch für den Chemiker. Als Spezialfall der Verschlaufungen kann man nämlich die Polycatenane ansehen (Abb. 2). Ineinandergeschlungene Ringe sind in der Polymerchemie wiederholt postuliert worden, z.B. beim Phosphornitrilchlorid[15], beim Polymerschwefel[16] und beim Polyxylylen[17]. Direkte Beweise fehlen jedoch bis jetzt.

Zur Beschreibung der Strukturen von Makromolekülen wird oft die Größe eines Kettengliedes als Maßeinheit verwendet und der Begriff der Dimension nur auf die Konstitution bezogen. Sogenannte eindimensionale Ketten besitzen daher sehr große Längen in Kettenrichtung im Vergleich zum Kettenquerschnitt. Die Ketten werden somit als unendlich dünn betrachtet. Die wahre räumliche Gestalt, d.h. die Bruttokonformation, bleibt bei dieser Betrachtungsweise unberücksichtigt.

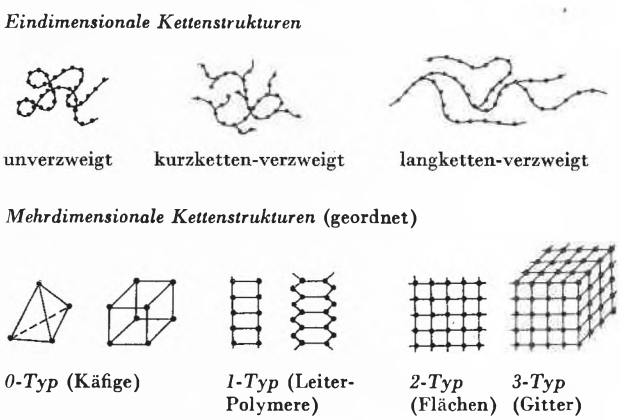


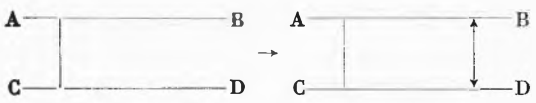
Abb. 3. Verknüpfung von Einzelketten

Man kann daher eindimensionale von den mehrdimensionalen Kettenstrukturen unterscheiden (Abb. 3). Zu den eindimensionalen Ketten zählen unverzweigte («lineare») und verzweigte Polymere. Die mehrdimensionalen Kettenstrukturen können in geordnete und ungeordnete Netzwerke unterteilt werden. Bei den geordneten Netzwerken kann man wieder nach Käfigen, Leiter-, Flächen- (oder Schichte-) und Gitterpolymeren differenzieren, die auch 0-, 1-, 2- oder 3-Typen genannt wurden[18]. Sowohl bei den geordneten als auch bei den ungeordneten Netzwerken können intracatenare und intercatenare Strukturen auftreten, je nachdem, ob die Vernetzung zwischen Teilen der gleichen Kette oder zwischen verschiedenen Ketten erfolgte. Die 0-Typen der geordneten Netzwerke sind daher intracatenare Netzwerke, während die 1-, 2- und 3-Typen intercatenare Netzwerke darstellen. Die intracatenaren unge-

[15] F. Patat und P. Derst, *Angew. Chem. 71* (1959) 105.
[16] H. Krebs, *Makromol. Chem. 34* (1959) 216.
[17] L.A. Errede und R.S. Gregorian, *J. Polymer Sci. 60* (1962) 21.
[18] J.F. Brown jr., *J. Polymer Sci. C 1* (1963) 83.

ordneten Netzwerke sind auch intramolekulare Netzwerke genannt worden[1].

Aufgrund der beim Symposium stattgefundenen Diskussionen scheint es zweckmäßig, folgende Verknüpfungsarten zu unterscheiden: innerhalb des gleichen Grundbausteins oder Mers (intramerar, z.B. bei Polyglucosen), innerhalb der gleichen Kette (intracatenar) und innerhalb des gleichen Moleküls (intramolekular) sowie jeweils zwischen verschiedenen Ketten (intercatenar) bzw. Molekülen (intermolekular). Eine intercatenare und eine intermolekulare Vernetzung sind nicht dasselbe; z.B. erfolgt die Vernetzungsreaktion

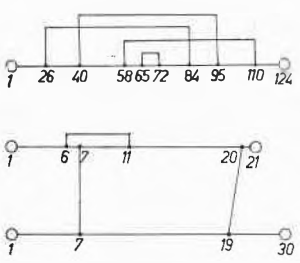


intercatenar, aber intramolekular.

3. Regelmäßige Netzwerke

3.1 0-Typen

Eigentliche Käfigpolymere wären Polymere mit regelmäßiger Anordnung der Grundbausteine innerhalb des *gleichen* Moleküls mit nicht zu hohem Molekulargewicht, so daß sie sich von den viel höhermolekularen und damit zwangsweise unlöslichen entsprechenden 3-Typen abheben. Derartige Käfigpolymere sind nicht bekannt, wenn man einmal von niedermolekularen Verbindungen, wie Adamantan, Prisman usw., absieht. Es gibt jedoch 0-Typen mit unregelmäßiger Anordnung der Vernetzungsstellen in der Weise, daß diese Anordnung bei *jedem* Molekül der Verbingung gleich ist. Derartige 0-Typen sind bei gewissen Proteinen bekannt, z.B. bei der Ribonuklease aus Rinderpankreas[19], die vier intracatenare Vernetzungsbrücken aufweist. Insulin besitzt dagegen eine intracatenare und zwei intercatenare Vernetzungsbrücken[20] (Abb. 4).



Ribonuklease
(aus Rinderpankreas)
(4 intracatenare Vernetzungen)

Insulin
(1 intracatenare Vernetzung
2 intercatenare Vernetzungen)

Abb. 4. Schematische Darstellung der Vernetzungsbrücken bei Ribonuklease (aus Rinderpankreas) und Insulin. Die Zahlen geben die Nummern der Grundbausteine an

[19] D.G. Smyth, W.H. Stein und S. Moore, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 227.

[20] A.P. Ryle, F. Sanger, L.F. Smith und R. Kitai, *Biochem. J. 60* (1955) 541.

3.2 1-Typen

Die 1-Typen weisen die charakteristische Leiterstruktur[21] auf (für eine Übersicht vgl. auch[22]). Man kann sie sich als aus zwei einzelnen Ketten aufgebaut denken, die in ganz regelmäßigen Abständen miteinander vernetzt wurden. Leiter- oder Bänderpolymere sind in der anorganischen Chemie schon lange bekannt. Beispiele sind der Valentinit (β-Sb_2O_3) (II) und der Chrysotil-Asbest (III) (Abb. 5).

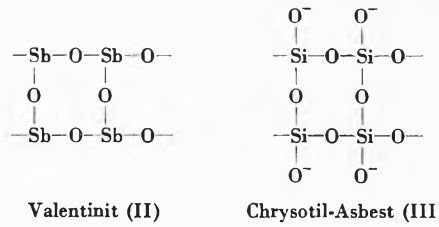


Abb. 5. Beispiele anorganischer Polymerer vom 1-Typ (Leiter- oder Bänderpolymere: II = Valentinit, III = Chrysotil-Asbest)

Ersetzt man im Chrysotil-Asbest die O^--Gruppen formal durch Phenylreste, so gelangt man zu den Phenyl-T® genannten Siliconen der Firma General Electric. Das Produkt ist als Folie erhältlich, weist eine gute Temperaturbeständigkeit auf und wird in der Elektroindustrie verwendet. Diese Phenylsilsesquioxan-Polymeren entstehen durch Polymerisation von $(PhSiO_{3/2})_x$ (mit $x = 8, 10$ oder 12). Die Monomeren kommen in Käfigstrukturen vor (Abb. 6), die aus Phenyltrihydroxysilan $PhSi(OH)_3$ oder Phenyltrialkoxysilan $PhSi(OR)_3$ durch Polykondensation und Äquilibrierung in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen werden[18, 21]. Die Leiterpolymeren sind «unschmelzbar», aber löslich und nach der phänomenologischen Definition somit keine Netzwerke. Weitere Studien[23] haben gezeigt, daß schon bei Molekulargewichten von einigen Tausend die Löslichkeit als

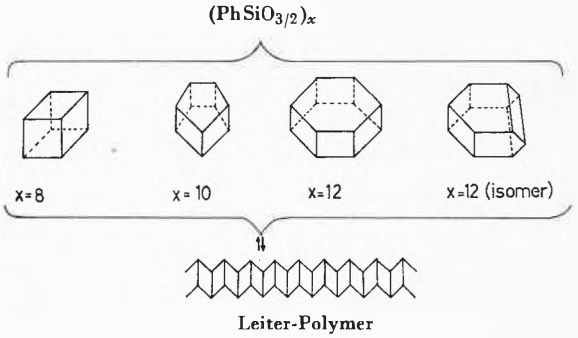


Abb. 6. Polymerisation von Phenylsilsesquioxanen zu Leiterpolymeren. Die Abstände Ecke/Ecke entsprechen der Gruppierung Si—O—Si (schematisch)

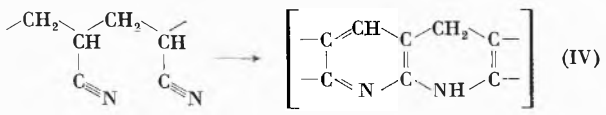
[21] J.F. Brown jr., L.H. Vogt jr., A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kizer und K.W. Krantz, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 6194.

[22] A.A. Berlin und M.G. Chauser, *Usp. Khim. Polim. 1966*, 256.

[23] J.F. Brown jr. und G.M.J. Slusarczuk, *Polymer Preprints 8* (1967) 157.

Kriterium für die Existenz von Leiterpolymeren nicht mehr ausreicht.

Durch teilweisen Ersatz der Siliciumatome durch Titanatome oder andere mehrwertige Metallatome gelangt man zu den Polymetallosiloxanen, die vor allem in Rußland viel untersucht wurden[24]. Es scheint, daß die erhöhte thermische Stabilität dieser Polymetallosiloxane durch Brücken zu anderen Leitern zustande kommt[25]. Die Hydrolysebeständigkeit dieser und ähnlicher Verbindungen ist dagegen wegen der geringen Aktivierungsenergie, bedingt durch die Polarität der Metallbindungen, schlecht.



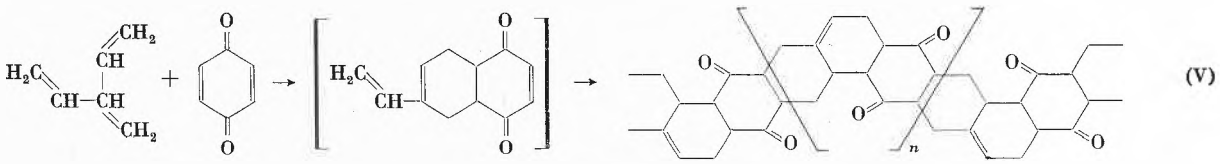
(IV)

Abb. 7. Leiterpolymere durch thermische Zersetzung von Polyacrylnitril

Die Existenz organischer Leiterpolymerer wurde wohl zuerst bei den thermischen Zersetzungsprodukten des Polyacrylnitrils vermutet[26]. Diese Produkte enthalten nach neueren Untersuchungen[27] die Grundbausteine IV (Abb. 7). Leiterpolymere wurden auch bei den 1954 hergestellten Diels-Alder-Polymeren (V) aus 2-Vinylbutadien und Chinon angenommen[28] (Abb. 8). Sie sind unschmelzbar und wurden als unlöslich angesehen[28], bis Hexafluoriso-propanol als Lösungsmittel entdeckt wurde[29].

Organische Leiterpolymere wurden in den letzten Jahren recht häufig synthetisiert (für eine Übersicht vgl.[30]), z.B. aus Butadien, aus Vinylisocyanat usw. Bei einer ganzen Reihe längst bekannter Verbindungen müssen ebenfalls Leiterstrukturen angenommen werden, z.B. beim sogenannten Paracyan, dem Polymeren des Dicyans NC–CN.

Wie bereits aus der Beschreibung der Silicon-Leiterpolymeren hervorgeht, müssen die Bänder nicht notwendigerweise koplanar sein. Leiterpolymere können im Prinzip in einer Reihe topologischer Formen existieren. Besonders bekannt sind die Doppelhelices der Desoxyribonukleinsäure (Abb. 9), bei denen der größte Bindungsanteil für die Bindung zwischen den Ketten nach



(V)

Abb. 8. Synthese von Leiterpolymeren (V) aus 2-Vinylbutadien und *p*-Chinon

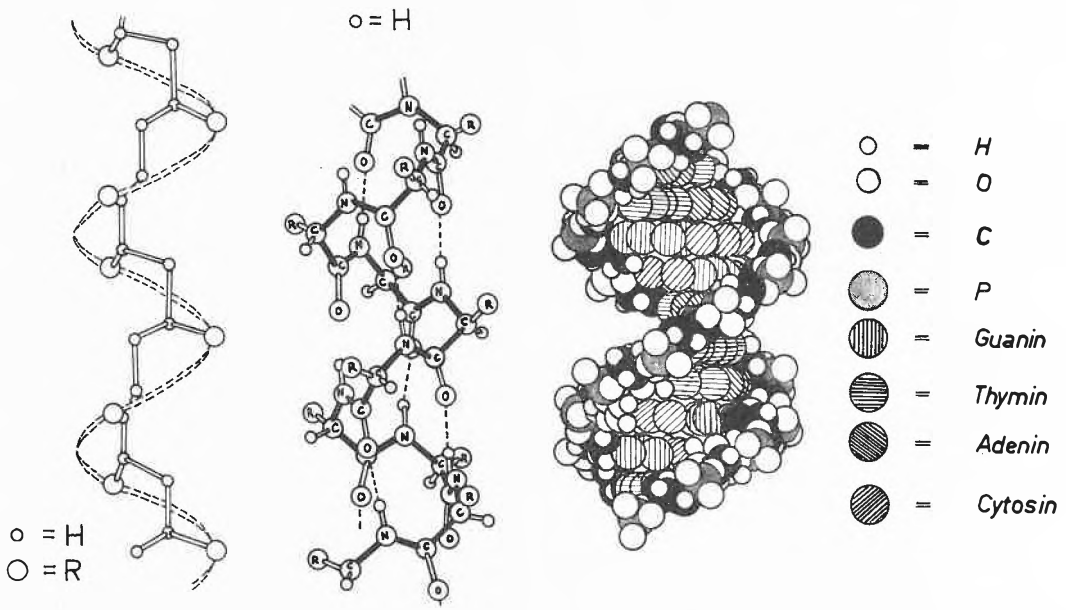
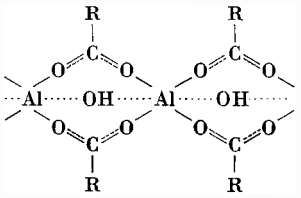


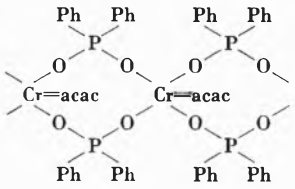
Abb. 9. Helixformen bei isotaktischen Polymeren, Poly-α-aminocarbonsäuren und Desoxyribonukleinsäuren

[24] K.A. Andrianov, *Metallorganic Polymers*, Interscience, New York 1965.
[25] E.D. Hornbaker und F. Conrad, *J. Org. Chem. 24* (1959) 1858.
[26] R. Houtz, *Textile Res. 20* (1950) 786.
[27] A.R. Monahan, *J. Polymer Sci.* [A-1] *4* (1966) 2391.
[28] W.J. Bailey und J. Economy, Abstracts *126th Meeting of the American Chemical Society, September 1954*, S. 19 – S; W.J. Bailey, J. Economy und M.E. Hermes, *J. Org. Chem. 27* (1962) 3295.
[29] W.J. Bailey und B.D. Feinberg, *Polymer Preprints 8* (1967) 165.
[30] R.C. Schulz, *Kolloid-Z. 216/217* (1967) 309.

neueren Untersuchungen weniger durch die Wasserstoffbrückenbindungen als durch die Wechselwirkungen der zueinander koplanaren Basenreste *(base stacking)* zustande kommt. Bekannt sind auch die Tripelhelices des Kollagens. Die Helices der Poly-α-aminocarbonsäuren könnte man als intracatenare Leiterpolymere bezeichnen.



Basische Aluminiumseife (VI)



Poly [di-μ-diphenylphosphinato-acetylacetonato-chrom] (VII)

Abb. 10. Anorganische Spiropolymere

Als Spezialfall der Leiterpolymeren kann man schließlich auch die sogenannten Spiropolymeren ansehen. Bei Spiropolymeren gehört in regelmäßigen Abständen jeweils ein Kettenglied der einen Kette auch gleichzeitig der anderen Kette an. Spiropolymere sind vor allem mit Metallen als Spiroatomen bekannt (Abb. 10). Eine basische Aluminiumseife (VI) mit Molekulargewichten in der Größenordnung von Millionen ist z. B. ein Verdikkungsmittel für Benzin[31]. Ein anderes metallorganisches Spiropolymer entsteht bei der Umsetzung von Tris(acetylacetonato)chrom mit Diphenylphosphinsäure (VII), wobei die löslichen Fraktionen Molekulargewichte bis zu 11 000 aufweisen[32].

Ein organisches Spiropolymer (VIII) soll auch bei der Umsetzung von Cyclohexandion mit Pentaerythrit entstehen[33] (Abb. 11). Das Polymer weist keinen Schmelzpunkt auf und ist nur unter Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

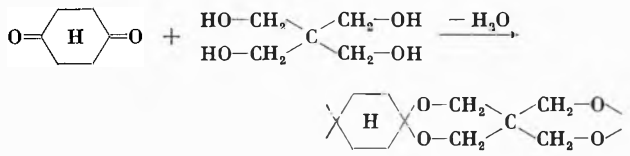


Abb. 11. Synthese eines organischen Spiropolymeren (VIII) aus Cyclohexandion und Pentaerythrit

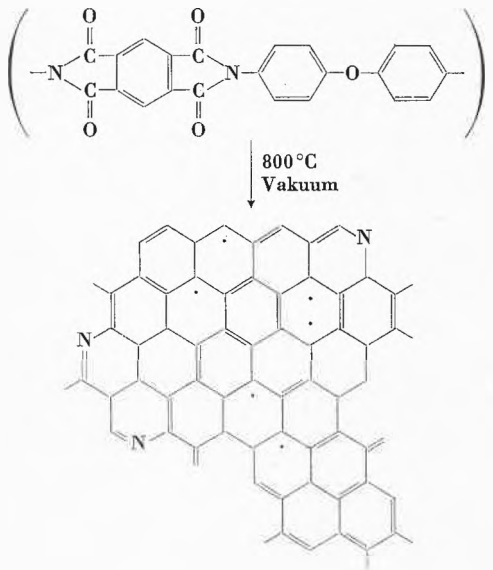
[31] W.O. Ludke, S.E. Wiberley, J. Goldenson und W.H. Bauer, *J. Physic. Chem. 59* (1955) 222.

[32] B.P. Block, J. Simkin und L.R. Ocone, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1749.

[33] W.J. Bailey und A.A. Volpe, *Polymer Preprints 8* (1967) 292.

3.3 2-Typen

Elementares Antimon, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid bilden anorganische ungeladene Schichtenpolymere; Glimmer und eine ganze Reihe von Tonmineralien sind Beispiele geladener anorganischer Schichtenpolymerer[34]. Das klassische organische Schichtenpolymere ist Graphit. Neuerdings können auch flexible Graphitfolien ohne jedes Bindemittel hergestellt werden[35].



(IX)

Abb. 12. Synthese eines Flächenpolymeren (IX) aus dem Polymer aus Pyromellithsäureanhydrid und *p,p'*-Diaminodiphenylenoxyd

Vom Gerüst des Graphits leiten sich eine Reihe anderer Schichtenpolymere ab. Schon lange bekannt sind Graphitsäure und ihre Derivate. Graphitähnliche Strukturen weisen auch die Polymerkohlen auf. Sie werden in neuerer Zeit wegen ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit stark diskutiert. Die Polymerkohle (IX) aus pyrolysierten Polymeren aus Pyromellithsäure und *p,p'*-Diaminodiphenylenoxid (Abb. 12) soll spezifische Leitfähigkeiten (elektrische Leitvermögen) von bis zu 20 $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ aufweisen[36]. Entscheidend für die gute Leitfähigkeit scheint hier der Einbau der Stickstoffatome mit ihrer Fähigkeit zu sein, genügend delokalisierte Elektronen bereitzustellen.

Durch Polymerisation von *p,p'*-Phenylendiisocyanat scheint sich nach vorläufigen Angaben[34] ebenfalls ein

[34] M.L. Huggins, IUPAC, *Macromol. Chem. 2* (1966) 427 (= *Pure & Appl. Chem. 12* [1966] No. 1–4).

[35] Grafoil® der Union Carbon and Carbide. Für Übersichten auf dem Gebiet der Kohlefasern und -folien vgl. D.L. Schmidt und W.C. Jones, *Chem. Eng. Progr. 58* (1962) 42; D.L. Schmidt und H.R. Hawkins, Vortrag *Pacific Northwest Technical Conference of the Society of Plastics Enginering, Seattle (Washington, 14. – 15. July 1965;* D.L. Schmidt und H.T. Hawkins, *Rubber & Plastics Age 47* (1966) 646; H.T. Hawkins und D.L. Schmidt, in *Advanced Fibrous Reinforced Composites*, Western Periodicals Co., North Hollywood (Cal.) 1966.

[36] S.D. Bruck, *J. Polymer Sci. C 17* (1967) 169.

Flächenpolymer zu bilden (Abb. 13). Nach röntgenographischen Messungen liegen dabei die Isocyanuratringe in zwei verschiedenen Ebenen und die Phenylenreste in einer weiteren Ebene dazwischen. Außerdem sollen die einzelnen Flächenpolymeren nicht exakt übereinanderliegen.

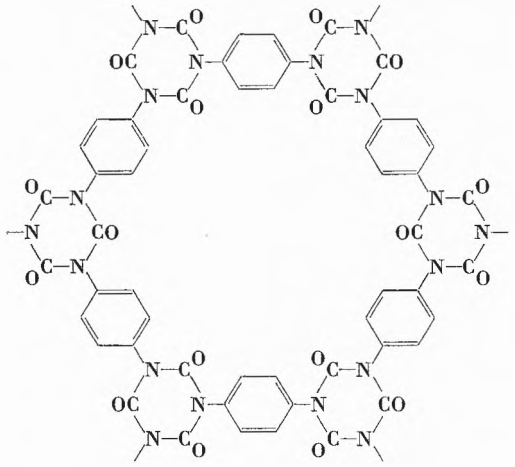


Abb. 13. Flächenpolymer aus *p,p'*-Phenylendiisocyanat

3.4 3-Typen

In der anorganischen Chemie sind eine ganze Reihe regelmäßiger dreidimensionaler Polymerer bekannt, wie z. B. Siliciumcarbid, Zinksulfid, Quarz, die Zeolithe usw.[34,37]. Das klassische Beispiel eines regelmäßigen dreidimensionalen organischen Polymeren ist der Diamant. In neuerer Zeit sind viele «amorphe» Polymere auf Basis Kohlenstoff beschrieben worden, die als Fasern in Geweben oder für die Verstärkung von Polymeren bereits technisch angewendet werden[35]. Die Struktur dieser Produkte ist nicht aufgeklärt. Zum Teil scheint es sich hauptsächlich um Leiterstrukturen zu handeln, wie z. B. beim pyrolisierten zyklisierten syndiotaktischen Poly-1,2-butadien (Pluton B®), zu einem anderen Teil um mehr graphitähnliche Strukturen, alle jedoch mit Vernetzungen von Leiter zu Leiter bzw. von Schicht zu Schicht.

Gezielte Synthesen dreidimensional geordneter Polymerer sind kürzlich von HUGGINS[34] versucht worden. Die auf Basis Chromterephthalat aufgebauten Produkte sollten starre Flächenpolymere ergeben, wenn die beiden Sauerstoffatome der Carboxylgruppe an das gleiche Chromatum gebunden sind, jedoch Netzwerkpolymere, wenn die Bindung zu verschiedenen Chromatomen erfolgt (Abb. 14). Die bislang hergestellten Polymeren waren jedoch nur amorph, so daß eine röntgenographische Strukturaufklärung nicht möglich war. Möglicherweise werden sich diese Polymeren vom 3-Typ wie die entsprechenden vom 2-Typ als Festkörperkatalysatoren eignen[34].

[37] W. R. DUNNAVANT, *Plastics Design & Process. 6* (1966) 14.

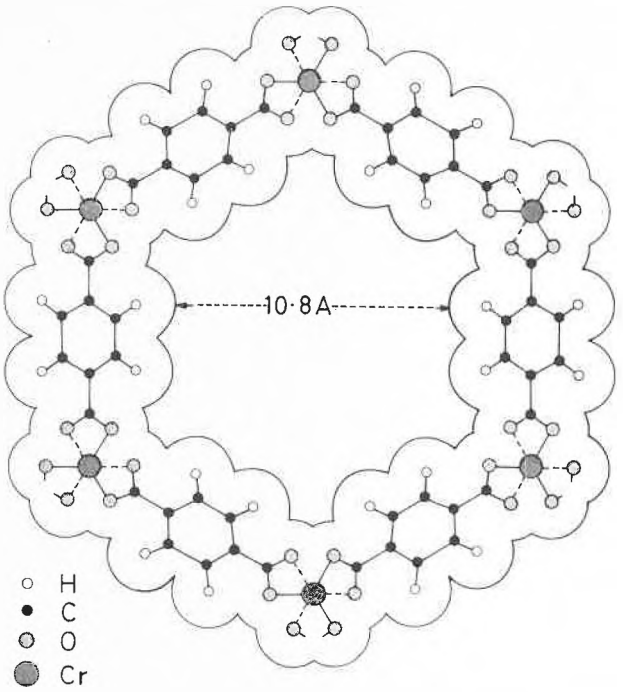


Abb. 14. Gitterpolymer des Chromterephthalates (vgl. Text)

Geordnete dreidimensionale Netzwerke bilden sich aber auch durch gerichtetes Ausfällen von geladenen Fadenmolekülen durch Ionendiffusion[38]. Überschichtet man eine Natriumalginat-Lösung einer Lösung von Kupfernitrat, so bildet sich unter Dehydratisierung des Polymeren und durch das Ausfallen des Kupferalginates eine Membran:

$$(1) \qquad 2\,\mathrm{Na\,(Alginat)} + \mathrm{Cu\,(NO_3)_2} \rightleftarrows \mathrm{Cu\,(Alginat)_2} + 2\,\mathrm{NaNO_3}$$

Durch diese Primärmembran können jetzt aber nur noch die Natriumionen des Natriumalginates diffundieren. Es tritt somit ein Konzentrationsgefälle und durch die Ladungstrennung auch eine elektrische Potentialdifferenz auf (Diffusions- und Membranpotential). Durch das elektrische Feld werden die Fadenmoleküle parallel zur Membranoberfläche und senkrecht zum Ionenstrom geordnet. Durch das Eindringen des Kupfernitrates werden somit aufeinander folgende geordnete Membranen gebildet, die durch die Vernetzung mit den Kupferionen anschließend fixiert werden. Kann das bei der Dehydratisierung freiwerdende Wasser sich nicht schnell genug mit der Lösung mischen und wandert vor dem wachsenden Gel her, so tritt nur eine tropfige Entmischung

[38] H. THIELE und G. ANDERSEN, *Z. Naturforsch. 106* (1955) 677; H. THIELE, *Umschau Wiss. Techn. 63* (1963) 117; H. THIELE und J. CORDES, *Kolloid-Z. 216/217* (1967) 361.

[39] J. T. BAILEY, E. T. BISHOP, W. R. HENDRICKS, G. HOLDEN und N. R. LEGGE, *Rubber Age 98* (1966) 69; A. W. VAN BREEN und M. VLIG, *Rubber & Plastics Age 47* (1966) 1070; R. D. DEANIN, SPE *Journal 23* (1967) 1.

auf. Unter günstigen Bedingungen entstehen aber gleich große, runde Kapillaren von einigen mm Länge. Ist die Diffusion zu langsam, so können die gebildeten Tröpfchen vor der Vernetzung zu Linsen zusammenfließen (Abb. 15). Durch Wärmebehandlung und mechanische Störungen können eine Vielzahl von morphologischen Strukturen entstehen, z.B. Kreuzstrukturen («Kette und Schuß»), Spiralen usw. Die ionotropen Strukturen erscheinen bei geeigneter Wahl der Ausgangskomponenten vor allem für biomedizinische Zwecke interessant.

Geordnete dreidimensionale Netzwerke im weiteren Sinn können sich aber auch durch physikalische Vernetzung bilden. Ein Beispiel dafür sind die sogenannten thermoplastischen Elastomeren. Sie stellen Blockkopolymere vom Typ $A_n - B_m - A_n$ dar, wie sie durch anionische Polymerisation erhalten werden können[40]. A_n bedeutet dabei einen Block mit einer hohen Glastemperatur, z.B. einen Polystyrolblock, und B einen Block mit einer niedrigen Glastemperatur, z.B. einen Block aus Butadien oder Isopren. Die A-Blöcke besitzen z.B. ein Formelgewicht von etwa 10000, die B-Blöcke von etwa 50000[41]. Durch die Synthese werden Blöcke nahezu gleicher Länge erzeugt, was für die technische Anwendung wichtig ist. Polystyrol und Polybutadien sind nämlich miteinander unverträglich. Die einsetzende Trennung der Blöcke führt zu Polystyrolbereichen, die unterhalb der Glastemperatur von Polystyrol als Vernetzungseinheiten wirken, und dazwischenliegenden, flexiblen Bereichen aus Polybutadienblöcken (Abb. 16).

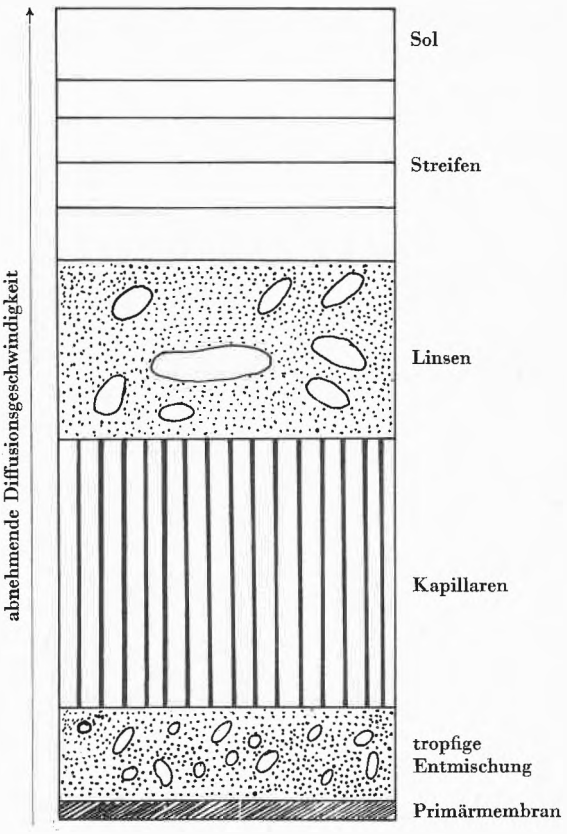
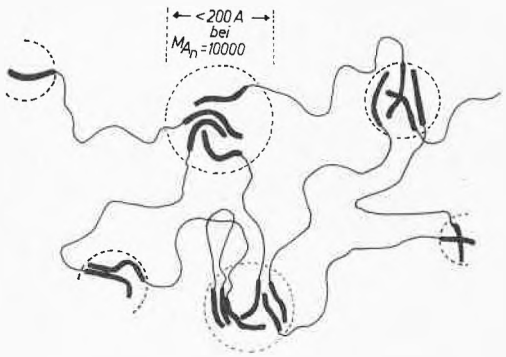


Abb. 15. Bildung ionotroper Gele durch gerichtetes Ausfällen von Polyelektrolyten



Schematische Darstellung der reversibel vernetzten Blockpolymeren $A_n - B_m - A_n$

A_n = ▬ = Block mit hoher Glastemperatur (z.B. Styrol)
B_m = — = Block mit niedriger Glastemperatur (z.B. Butadien)

Abb. 16. Physikalische Struktur von Blockkopolymeren $(Styrol)_n - (Butadien)_m - (Styrol)_n$

Bei einem Zug werden daher die Polybutadienblöcke wegen ihrer gleichen Länge stark beansprucht, woraus sich die hohen Zugfestigkeiten von etwa 250 kg/cm² beim Bruch (1000 % Dehnung) ergeben[41]. Die hohe Ordnung[42] ist auch bei Lösungen erkennbar (Schillerfarben). Technisch interessant ist ferner, daß es sich um reversibel vernetzte Polymere handelt (vgl. weiter unten).

4. Unregelmäßige Netzwerke

4.1 Unregelmäßige intercatenare Netzwerke

Die unregelmäßigen intercatenaren Netzwerke mit kovalenten Vernetzungsstellen oder -ketten sind die klassischen vernetzten Polymeren. Die durch Kopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol oder die durch Polykondensation von Glycerin und Phthalsäure erhältlichen Produkte sind wohlbekannte Beispiele dafür. Die Gläser und bestimmte Polyphosphate sind andererseits schon lange bekannte Beispiele für unregelmäßige, geladene Netzwerke.

Zwischen den organischen Netzwerken und ihren anorganischen Analoga besteht ein wesentlicher Unterschied. Die Sprengung einer Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindung erfordert nämlich eine sehr hohe Aktivierungsenergie. Die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Grundbausteinen bleiben unter normalen Bedingungen somit indi-

[40] I. Kuntz, *J. Polymer Sci. 54* (1961) 569; G. Holden und R. Milkovich, U.S. Pat. 3265 765 (1966).

[41] G. Holden, E.T. Bishop und N.R. Legge, Preprint *International Rubber Conference 1967*.

[42] E. Vanzo, *J. Polymer Sci.* [A-1] *4* (1966) 1727; H. Hendus, K.-H. Illers und E. Ropte, *Kolloid-Z. 216/217* (1967) 110.

viduell erhalten. Die Bindungen bei den anorganischen Netzwerken benötigen aber zur Spaltung nur kleine Aktivierungsenergien. Die bei ihnen auftretenden Verknüpfungen sind also in bezug auf die Umgebung eines bestimmten Atoms Fluktuationen unterworfen.

Der gleiche Effekt tritt in vermindertem Ausmaß natürlich auch bei den Heteratomen der organischen Chemie auf. Setzt man z. B. Diole mit einem Überschuß von Diisocyanaten um, so entstehen außer den Urethangruppierungen auch Allophanatstrukturen. Die Allophanatgruppierungen benötigen zur Spaltung nur eine kleine Aktivierungsenergie und spalten daher bei höheren Temperaturen wieder leicht auf. Die bei tieferen Gebrauchstemperaturen als vernetzte Polymere erscheinenden Produkte können also bei höherer Temperatur wie unvernetzte Polymere (Thermoplaste) verarbeitet werden.

Thermisch reversible Vernetzungen können auch bei Carboxylgruppen-haltigen Polymeren mit Metalloxiden erzielt werden. Diese Vernetzungsart wird seit Jahren bei Elastomeren ausgenutzt (für eine Übersicht vgl.[43]), z. B. bei Kopolymeren von Acrylnitril mit wenig Acrylsäure. Der Effekt wurde schon früh bei Kopolymeren aus Butadien und Acrylsäure studiert[44], ist einer breiteren Öffentlichkeit offenbar jedoch erst durch die sogenannten Ionomeren® bekanntgeworden. Ionomere sind Kopolymerisate von Äthylen mit wenig Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure, die ein- oder zweiwertige Ionen (Kalium, Calcium, Magnesium usw.) gebunden enthalten[45]. Da für eine Ionenbindung die Koordinationszahl und nicht die Valenz entscheidend ist, kann eine Vernetzung auch durch einwertige Ionen erfolgen. Bei Normaltemperaturen ist der Bruchteil der über Ionenbindungen festgelegten Ionen sehr hoch: das Produkt verhält sich wie ein Duromer. Bei höheren Temperaturen tritt Dissoziation auf, die Molekülketten werden gegeneinander verschiebbar, und das Produkt wird zum Thermoplasten.

Es ist interessant, daß sich auch die Dicarboxylate zweiwertiger Metalle der allgemeinen Formel (—OOC—R—COOMe—) in der Schmelze und in konzentrierter Lösung wie Polymere verhalten[46]. Calciumsebacat hat einen Schmelzpunkt von 320 °C und verhält sich physikalisch wie ein Penolharz. Aus der Schmelze können Fäden gezogen werden; sie sind allerdings etwas spröde.

Die Strukturaufklärung unregelmäßig intercatenar vernetzter Polymerer ist trotz vieler Arbeiten (vgl. dazu[14]) ein immer noch nicht vollständig gelöstes Problem. Sie ist relativ einfach, wenn die Bindungen leicht spaltbar sind wie bei thermoelastischen Polymeren, bei Ionomeren usw., bei Poly-Schiffschen Basen[47], bei vernetzten Polyestern usw.[14] Alle diese Spaltungsverfahren müssen natürlich bei schwer aktivierbaren Bindungen versagen. Gerade die technisch wichtigsten Polymeren weisen jedoch die schwer gezielt spaltbaren Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen auf. In der Regel wendet man daher indirekte chemische oder physikalische Methoden an. Chemische Verfahren benutzen entweder die Analyse von Nebenprodukten oder greifen auf mehr oder weniger plausible Annahmen über Stöchiometrie und Reaktionswahrscheinlichkeit zurück. Typisch für dieses Vorgehen ist z. B. die Analyse der niedermolekularen Produkte bei der vernetzenden Polykondensation oder die Bestimmung des Einbaus der Phenylgruppierung bei der Vernetzung von Kautschuk mit Cumolhydroperoxyd. Die Interpretation der Daten bereitet oft Mühe, weil meist inter- und intracatenare Vernetzungen nicht unterscheidbar sind. Die bei der Strukturanalyse auftauchenden Fragen sind bei chemischen Methoden naturgemäß von Stoff zu Stoff verschieden und allgemein gültige Regeln können folglich selten aufgestellt werden.

Physikalische Methoden sind in dieser Beziehung vorteilhafter, da sie nicht auf die chemische Natur der Verknüpfung ansprechen. Das bedeutet aber auch, daß man zur Interpretation stets auf ein Modell angewiesen ist.

Das Hauptproblem bei allen physikalischen Methoden zur Strukturaufklärung von Netzwerken ist, daß sie auf die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} ansprechen. ν_{eff} setzt sich aus einem chemischen und einem physikalischen Beitrag zusammen:

$$\nu_{\text{eff}} = \nu_{\text{chem}} + \nu_{\text{phys}} \tag{2}$$

Die chemische Vernetzungsdichte ist als Molzahl vernetzter Grundbausteine pro Volumeinheit definiert (manchmal auch pro Gewichtseinheit). Bei der vernetzenden Kopolymerisation von z. B. Methylmethacrylat mit Glykoldimethacrylat entstehen aber nicht nur intercatenare Vernetzungsstellen, sondern auch intracatenare (Zyklisierungen) und freie Endgruppen (Verzweigungsstellen, Abb. 17). Zyklisierungen und Verzweigungsstellen sind aber z. B. bei Messungen der Elastizität nicht wirksam. Die Zahl der freien Endgruppen ist nach Flory[5] durch $2\varrho/M_0$ gegeben, wobei ϱ die Dichte des Polymeren ist, M_0 ist das Molekulargewicht des Primärmoleküls vor der Vernetzung; es ist nach neueren Versuchen als Gewichts- und nicht als Zahlenmittel einzusetzen[48]. Durch Zyklisierung geht ferner im Bereich kleiner Vernetzungsdichten stets ein konstanter Bruchteil an Vernetzungsstellen verloren[48]. Für den chemischen Anteil der Vernetzungsdichte erhält man somit mit der Molzahl der Ketten n pro Volumen:

$$\nu_{\text{chem}} = 2n - 2\varrho/(M_w)_0 - \nu_{\text{cycl}} \tag{3}$$

Der Anteil an Zyklisierungen hängt sehr stark von der Konstitution der Monomeren ab (Tabelle 1)[48]. Bei hö-

[43] H. P. Brown, *Rubber Chem. Technol. 36* (1963) 931.
[44] W. Cooper, *Chem. & Ind.* [London] *1955*, 1741; W. Cooper, J. *Polymer Sci. 28* (1958) 195.
[45] R. W. Rees (DuPont), Belg. Pat. 621 846 (28. Februar 1963).
[46] J. Economy, J. H. Mason und L. C. Wohrer, *Polymer Preprints 7* (1966) 596.
[47] H. Ringsdorf und G. Greber, *Makromol. Chem. 25* (1958) 237.
[48] H. Wesslau, *Makromol. Chem. 93* (1966) 55.

heren Vernetzungsdichten scheint sich eine andere Gleichung bewährt zu haben, bei der die Beiträge von freien Kettenenden und Ringen in einem einzigen molekulargewichtsabhängigen Glied zusammengefaßt wurden[49]:

$$(4) \qquad \nu_{chem} = 2n - b/(M_w)_0 \qquad b > 2\varrho$$

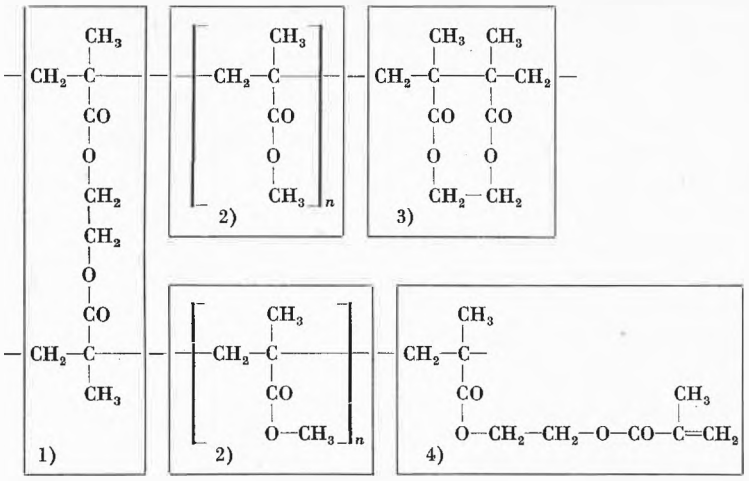


Abb. 17. Schematische Darstellung der Strukturelemente eines vernetzten Kopolymeren aus Methylmethacrylat und Glykoldimethacrylat mit 1) intercatenarer Verzweigung, 2) Hauptkette, 3) intracatenarer Verzweigung und 4) isolierter Doppelbindung

Tabelle 1. Zyklisierungsgrade bei der vernetzenden Kopolymerisation von Styrol mit verschiedenen Divinylverbindungen $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}R{-}CO{-}C(CH_3){=}CH_2$ (nach WESSLAU[48])

R	Zyklisierungsgrad (%)
—O—	52
—O—$(CH_2)_4$—O—	28
—O—C_6H_4—O—	11
—O—C_6H_4—C_6H_4—O—	0

Für die physikalischen Vernetzungsstellen sind analoge Ansätze mit 2 Konstanten a und K vorgeschlagen worden[50,51], wobei wiederum das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes eingehen soll[48]:

$$(5) \qquad \nu_{phys} = a\left(1 - K/2n\,(M_w)_0\right)$$

Von einer gewissen Vernetzungsdichte an sind bei der vernetzenden Kopolymerisation alle Verschlaufungen festgelegt[14].

Die Struktur der intercatenaren unregelmäßigen Netzwerke wird aber noch durch andere Faktoren bei der Synthese beeinflußt. Bei der Polymerisation in Masse entstehen nämlich Netzwerke mit sogenannter latenter Porenstruktur. Die weichen Gerüste dieser Netzwerke quellen in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark. Mit zunehmender Vernetzung wird das Gerüst immer starrer. Kopolymere aus Styrol mit mehr als 37,3% Divinylbenzol quellen entsprechend in allen Lösungsmitteln nur wenig, jedoch gleich viel[52].

Erfolgt dagegen die Polymerisation in Gegenwart eines Verdünnungsmittels[53–56], so lagern sich die zuerst voneinander isoliert gebildeten vernetzten Teilchen bei fortschreitender Polymerisation zu makroretikularen (makroporösen) Strukturen mit permanenter Porenstruktur zusammen[57–59]. Da in Gegenwart eines Verdünnungsmittels die intracatenare Vernetzung zunächst begünstigt ist, wird die Struktur der Kerne schon bald festgelegt. Durch die eintretende Entmischung wachsen dann die Kerne unter intercatenarer Vernetzung zusammen. Die Poren dieser makroporösen Netzwerke sind also solche zwischen verschiedenen Gelkörnern. Die entstehenden «stabilen» Netzwerke weisen daher eine vom Quellmittel unabhängige permanente Porosität auf (für eine Übersicht vgl.[60]) und können somit mit den klassischen Methoden der Kolloidchemie (Elektronenmikroskopie, Adsorption usw.) zur Aufklärung von Porenstrukturen studiert werden.

4.2 Unregelmäßige intracatenare Netzwerke

Unregelmäßige intracatenare Netzwerke entstehen bei synthetischen Polymeren, wenn die Konzentration des Polymeren bei der Vernetzung genügend klein ist. Da die Knäueldichte eines derartigen intracatenaren Netzwerkes bei sonst gleicher Molekülmasse größer als die eines unverzweigten Polymeren ist, muß der Staudinger-Index dieser «selbstvernetzten» Polymeren kleiner als derjenige der unverzweigten sein. Ein Absinken der Staudinger-Indices mit fortschreitender Vernetzung wird oft beobachtet und darf daher nicht ohne weiteres als Abbau interpretiert werden (vgl. dazu[61]). Solche intracatenaren Netzwerke treten oft bei der Polymerisation von Äthylen und Vinylchlorid auf und werden dort als «Mikrogele» bezeichnet[62].

[49] G. KRAUS, *J. Appl. Polymer Sci. 7* (1963) 1257.
[50] A.M. BUECHE, *J. Polymer Sci. 19* (1956) 297.
[51] L. MULLINS, *J. Appl. Polymer Sci. 2* (1959) 1.
[52] T. ALFREY jr. und W.G. LLOYD, *J. Polymer Sci. 62* (1962) 159.
[53] J.A. MIKES, *J. Polymer Sci. 30* (1958) 615.
[54] W.G. LLOYD und T. ALFREY jr., *Polymer Preprints 2* (1961) 19.
[55] J. SEIDL, *Chem. Průmysl 11* (1961) 446.
[56] R. KUNIN, E. MEITZNER und N. BORTNICK, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 305.
[57] J.R. MILLAR, D.G. SMITH, W.E. MARR und T.R.E. KRESSMAN, *J. Chem. Soc.* [London] *33* (1963) 218.
[58] K.A. KUN und R. KUNIN, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 587.
[59] J.C. MOORE, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 835.
[60] J. SEIDL, J. MALINSKÝ, K. DUŠEK und W. HEITZ, *Advances Polymer Sci. 5* (1967) 113.
[61] W. KUHN und H. MAJER, *Makromol. Chem. 18/19* (1956) 239; W. KUHN und G. BALMER, *J. Polymer Sci. 57* (1962) 311.
[62] W.O. BAKER, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 511.

Synthese und Bildungsmechanismen vernetzter Polymerer*

Von W. Funke

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Universität Stuttgart (BRD)

Summary

Polymers with a high molecular weight can be obtained by multifunctional crosslinking reactions despite of possible side reactions which may seriously interfere with the formation of linear polymers. Synthesis of crosslinked polymers may procede by polymerisation with simultaneous crosslinking or by crosslinking of preformed linear polymers. As to certain properties, e.g. those characteristic for the gel state, it is appropriate not only to consider covalent bonds as crosslinks, but also ionic, complex and hydrogen bonds and even other intermolecular interactions.

The course of reaction and the kinetics of crosslinking polymerisation are similar to those of linear polymerisation in concentrated solutions or in substance, yet there are some differences to be noted which may be explained by the hindrance of translational diffusion in crosslinking systems.

There are several causes which may be responsible for structural heterogeneity of polymer networks, as dilution by inert solvents, fixation of growing radical chains at the network, special reactivity ratios of the monomers and phase separation during polymerisation. The occurrance of structural homogeneous networks seems to be rather an exceptional than the normal case.

Some possible ways for synthesizing polymer networks with definite inhomogeneous structure are indicated.

1. Einleitung

Vernetzte makromolekulare Stoffe werden weitgehend durch dieselben chemischen Reaktionen erhalten, mit denen auch lineare Makromoleküle dargestellt werden. Wenn man die vergangenen zwanzig Jahre überblickt, dann läßt sich feststellen, daß die präparative Polymerchemie im wesentlichen das Ziel verfolgte, aus der niedermolekularen organischen Chemie bekannte Reaktionen für die Darstellung hochmolekularer Stoffe zu nutzen. Ein besonders markantes Beispiel für diese Bestrebungen stellt das Gebiet der heterozyklischen Polymeren dar. Gemessen an der Vielzahl prinzipiell zur Synthese linearer makromolekularer Stoffe möglicher Reaktionen und gemessen an dem Umfang der Bemühungen, neue Polymere darzustellen, ist aber die Ausbeute an praktisch nutzbaren, durch neuartige chemische Reaktionen hergestellten makromolekularen Stoffen verhältnismäßig bescheiden geblieben.

Ein wichtiger Grund hierfür ist ein elementares Prinzip der Polymerchemie. Um bei der Synthese linearer Makromoleküle ein möglichst hohes Molekulargewicht zu erreichen, müssen kettenabbrechend wirkende Nebenreaktionen möglichst ausgeschlossen werden. Um wenigstens vermeidbare Nebenreaktionen auszuschließen, muß die Polyreaktion häufig unter Luftausschluß im geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt werden, und die verwendeten Monomeren oder Ausgangskomponenten müssen extrem rein sein.

Diese Schwierigkeiten erklären mit, weshalb makromolekulare Stoffe aus linearen Polymeren meistens völlig getrennt dargestellt und verarbeitet werden müssen, und warum eine große Zahl chemischer Reaktionen aus der organischen Chemie bei Verwendung entsprechender bifunktioneller Reaktionspartner nicht zu den gewünschten hochmolekularen Stoffen führen.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet häufig die Darstellung vernetzter makromolekularer Stoffe. Wird nämlich die Funktionalität der Ausgangskomponenten genügend erhöht, dann kann in Kauf genommen werden, daß ein Teil der funktionellen Gruppen durch Nebenreaktionen verlorengeht und daher nicht mehr für den Aufbau des Makromoleküls verfügbar ist. Die Netzwerkbildung kann ferner dadurch begünstigt werden, daß Nebenreaktionen selbst zur Vernetzung führen, und es ist wahrscheinlich nicht übertrieben zu behaupten, daß eine ganze Reihe technisch wichtiger makromolekularer Stoffe, wie z. B. Phenolharze, Polyesterharze oder Alkydharze, durch Vorhandensein eines Überschusses funktioneller Gruppen im Ausgangsmolekül überhaupt erst brauchbare Eigenschaften erhalten kann. Daher besteht auch eine gewisse Hoffnung, Reaktionen der niedermolekularen Chemie, die wegen ihrer schlechten Ausbeute für die Darstellung linearer Polymerer ungeeignet sind, noch mit Erfolg zur Herstellung vernetzter makromolekularer Stoffe einzusetzen.

2. Bindungstypen und Synthesewege bei vernetzten Polymeren

Für die Herstellung vernetzter makromolekularer Stoffe unterscheidet man zwei wichtige Synthesewege (Abb. 1):

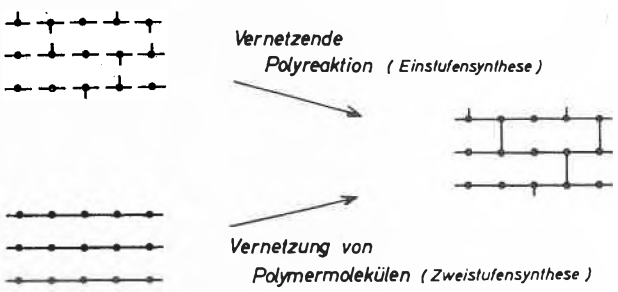


Abb. 1 Synthesewege zur Darstellung vernetzter makromolekularer Stoffe

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe – vernetzte Hochpolymere des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 7. und 8. September 1967 in Brunnen (Schweiz).

Tabelle 1. Einteilung kovalent vernetzter Makromoleküle nach dem Polyreaktionstyp

Bindungstyp	Polyreaktionstyp	Vernetzende Polyreaktion	Vernetzung von Polymeren (Primärmoleküle)
Kovalent	Polymerisation von Monomeren mit		
	a) ungesättigte Bindungen		
	1. Radikalisch	Styrol/Divinylbenzol, Diacrylate	Polybutadien (Peroxid) Kautschuk, vulkanisiert Ungesättigte Polyesterharze
	2. Ionisch	Styrol/Divinylbenzol[1] Phenylendiacrylnitril[2]	
	3. Ionisch + radikalisch (Zweistufenpolymerisation)		Poly (N-Vinyl)-amide[3,5] Poly (Vinyl)-formaldehyd[4,5]
	b) Ringstruktur	Pyromellithsäureanhydrid + Epoxid	Styrol-N-Methacryloyl-ε-caprolactam + Caprolactam[6]
	Polykombination	Tri- oder Oligo-Radikale[7]	Polyäthylen (radiochemisch) Polyisopren (peroxidisch) Polyazide (Belichtung) } Polyradikale[8,9,10]
	Polydimerisation		Polyvinylcinnamat[11,12]
	Polyaddition	Diepoxid-Polyamine	Isocyanatharze
			Polyepoxidharze + Polyamine Polybutadien + Dithiocarbonsäuren oder Dithioalkohole
	Polykondensation	Harnstoff-, Melamin-, Phenolharze, Polyester	Acrylamidharze + CH_2O

Tabelle 2. Einteilung ionisch, komplex, durch Wasserstoffbrücken und nebenvalent vernetzter Makromoleküle

Bindungstyp	Polyreaktionstyp	Vernetzende Polyreaktion	Vernetzung von Polymeren (Primärmoleküle)
Ionisch	Ionomerisation		Styrol-Methacrylsäure-Kopolymer + Me^+, Me^{++}[13,14,15,16]
Komplex	Polykoordination		Polyallylacetoacetat + Be^{++} Polyvinylalkohol + Cu^{++}[17]
H-Brücken		Polyamide, Polyäther + H_2O[18]	Carboxylgruppenhaltige Polymere[24]
Nebenvalent			Polyolefine
a) Dispersion	Kristallisation[19]		Blockkopolymere, Pfropfpolymere[22]
b) Dipol-Dipol	Aggregation[23]	Polymere in festem	Polyvinylchlorid in Butenon[20]
c) Dipol-ind. Dipol		Zustand und in Lösung	Polyacrylnitril in DMF + H_2O[21]
d) Dipol-Ion	Assoziation[23]		Polymethylenäther in Benzol
Mechanisch	Ineinander greifende Ringe, Kettenverschlingungen		Schwefel, Polyphosphornitrilchlorid Kautschuk

[1] P. Rempp, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 7/1* (1966) 141.
[2] W. Funke, *Makromol. Chem. 93* (1966) 33.
[3] R.C. Schulz und R. Stenner, *Makromol. Chem. 72* (1964) 202.
[4] R.C. Schulz und W. Passmann, *Makromol. Chem. 72* (1964) 198.
[5] R.C. Schulz, *Chimia 19* (1965) 143.
[6] T.M. Frunze, V.V. Kurashev und E.L. Baranov, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 443.
[7] C.H. Bamford, R.W. Dyson und G.C. Eastmond, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 292.
[8] K. Hummel, *Makromol. Chem. 101* (1967) 188.
[9] G.M. Bristow, *J. Appl. Polymer Sci. 9* (1965) 3255.
[10] K. Suga, T. Tsunoda, T. Yamoaka, S. Watanabe und H. Koyama, *Chem. & Ind. 32* (1967) 1362.
[11] Eastman Kodak, A.P. 2 865 750; *Chem. Zbl. 1961*, 3543.
[12] Farbenfabrik Bayer, DAS 1 063 802/3; *Chem. Zbl. 1960*, 11175.
[13] N.Z. Erdi und H. Morawetz, *J. Colloid. Sci. 19* (1964) 708.
[14] A.G. Randell, *Kunststoffe 55* (1965) 316.
[15] A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem. 57*/10 (1965) 32.
[16] R.W. Rees und D.J. Vaugham, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 6*/1 (April 1965) 287.
[17] W. Kuhn, J. Toth und H.J. Kuhn, *Makromol. Chem. 60* (1963) 77.
[18] M. Kh. Gluzman, G.S. Bashura und B.J. Dashevskaya, *Polymer Sci.* USSR *7* (1965) 2216.
[19] C.E. Rogers, V. Stannett und M. Szwarc, *J. Physic. Chem. 63* (1959) 1406.
[20] J. Hengstenberg und E. Schuch, *Makromol. Chem. 74* (1964) 55.
[21] A. Labudzinska, A. Wasiak und A. Ziabicki, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 345. *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S 2835.
[22] D. Lim und H. Morawetz, *J. Colloid Sci. 20* (1965) 241.
[23] H.G. Elias und H. Dietschy, *Makromol. Chem. 105* (1967) 102.
[24] J.S. Yudelson und R.E. Mack, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 4683.

a) Die einstufige Synthese durch eine unter gleichzeitiger Vernetzung ablaufende Polyreaktion, und
b) die zweistufige Synthese durch Vernetzung bereits vorgebildeter Makromoleküle, sogenannter Primärmoleküle.

Für beide Synthesewege gibt es zahlreiche Beispiele. Manchmal wird auch, vor allem aus verarbeitungstechnischen Gründen, ein Mittelweg gewählt, bei dem in erster Stufe ein oligomeres Präpolymer synthetisiert wird, dessen Ketten sich bei der anschließenden Vernetzungsreaktion gleichzeitig noch verlängern können. Die Einteilung in diese beiden Synthesewege ist daher manchmal etwas willkürlich, besonders dann, wenn zu entscheiden ist, ob polyfunktionelle Oligomere oder niedermolekulare Polymere mit reaktiven Kettenenden als Monomere einer vernetzenden Polyreaktion oder als makromolekulare Primärmoleküle im Sinne des zweistufigen Syntheseweges zu betrachten sind.

In Tabelle 1 werden die vernetzten makromolekularen Stoffe mit kovalenten Vernetzungsbindungen zusammengefaßt und die einzelnen, bei der Herstellung vernetzter Makromoleküle wichtigen Polyreaktionstypen in die beiden Hauptsynthesewege eingeteilt, die durch einige Beispiele illustriert werden.

Die Bindungstypen, welche eine Vernetzung bewirken, sind in erster Linie kovalenter Natur. Daneben spielen aber auch ionische, komplexe und Wasserstoffbrükkenbindungen eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf bestimmte, bei vernetzten makromolekularen Stoffen anzutreffenden Eigenschaften des Gelzustands ist es zweckmäßig, den Begriff Vernetzungsbindung weiter zu fassen und darin auch alle möglichen nebenvalenten Bindungen einzuschließen (Tabelle 2).

In den folgenden Kapiteln wird eine Übersicht über Reaktionsablauf und kinetische Gesichtspunkte bei der vernetzenden Polymerisation gegeben und Ursachen und Methoden für die Bildung strukturell inhomogener Netzwerke besprochen.

3. Reaktionsablauf und reaktionkinetische Besonderheiten der vernetzenden Polymerisation

3.1 Kritischer Umsatz (am Gelpunkt)

Ein Charakteristikum der zu vernetzten Makromolekülen führenden Polyreaktionen ist der Übergang des Reaktionsgemisches vom flüssigen oder viskosen Zustand in den eines Gels, das nicht mehr vollständig löslich ist. Nach der klassischen Geltheorie[25, 26] entspricht dieser Übergang der beginnenden Netzwerkbildung aus bis dahin nur verzweigten Makromolekülen. Für den kritischen Umsatz an vernetzbaren Grundeinheiten am Gelpunkt Φ_c gilt bei der Vernetzung linearer Makromoleküle durch einfache, statistisch zwischen die Grundbausteine eingeführte Vernetzungsbindungen folgende Beziehung zum Polymerisationsgrad der Primärmoleküle $\overline{P}_{wp}$

$$\Phi_c = \frac{1}{\overline{P}_{wp} - 1} \simeq \frac{1}{\overline{P}_{wp}},$$

wo $\overline{P}_{wp}$ das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades der Primärmoleküle darstellt. Für die Vernetzung ungesättigter Polyesterharze hat GORDON[27] eine allgemeinere Beziehung für den kritischen Umsatz abgeleitet:

$$\Phi_c = \frac{1}{\varrho\,(\overline{P}_{wp} - 1)\,(\overline{P}_{wc} - 1)}$$

worin ϱ = Molenbruch polymerisierter Polyester-Doppelbindungen,
$\overline{P}_{wp}$ = Polymerisationsgrad der Kopolymerketten,
$\overline{P}_{wc}$ = Polykondensationsgrad der Polyesterketten bedeutet.

Für $\overline{P}_{wc} = 2$ reduziert sich obige Beziehung zum Fall einer Vinyl-Divinylkopolymerisation, und für $\varrho = 1$ und $\overline{P}_{wp} = 2$ zum Fall einer Vulkanisation von ungesättigten Polyestern oder anderen ungesättigten Polyolefinen. $\varrho = 1$ würde der Homopolymerisation ungesättigter Polymerer entsprechen.

3.2 Intramolekulare Vernetzung

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der Beziehungen für den charakteristischen kritischen Umsatz am Gelpunkt ist, daß keine Doppelbindungen der die Vernetzung bewirkenden, polyfunktionellen Monomerkomponenten durch intramolekulare Reaktionen verlorengehen. Findet eine solche intramolekulare Reaktion statt, dann liegt der kritische Umsatz erheblich höher als theoretisch zu erwarten, und im Extremfall findet eine Cyclopolymerisation statt. Die nicht zur effektiven Vernetzung beitragende, weil intramolekular erfolgende Zyklisierung anhängender Doppelbindungen enthaltender Seitengruppen wird durch steigende Verdünnung begünstigt. Die Tatsache allerdings, daß eine größere Zahl von 1,6-Heptadienen auch noch in Substanz oder in hochkonzentrierten Lösungen praktisch nur lösliche Polymere geben, weil sie fast vollständig cyclopolymerisieren, spricht dafür[28, 29], daß in diesen Fällen die Zyklisierung nicht rein statistisch zu erklären ist, sondern daß infolge elektronischer Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen der Monomeren oder zwischen dem aktiven Kettenende und der an derselben Kette anhängenden, benachbarten Vinylgruppe energetisch

[25] P.J. FLORY, *J. Amer Chem. Soc. 63* (1941) 3083, 3091, 3096.
[26] W.H. STOCKMAYER, *J. Chem. Physics 12* (1944) 125.
[27] M. GORDON, B.M. GRIEVESON und J.D. MCMILLAN, *Trans. Faraday Soc. 52* (1956) 1012.
[28] G.B. BUTLER und M.A. RAYMOND, *J. Polymer Sci. A3* (1965) 3413.
[29] G.B. BUTLER, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 8*/1 (April 1967) 35.
[30] R.C. SCHULZ und R. STENNER, *Makromol. Chem. 91* (1966) 10.

begünstigte, ringförmige Molekülkonformationen vorliegen.

Die Ringschlußreaktion kann außerdem auch durch das Reaktionsmedium beeinflußt werden, weil Lösungsmittel bei Polymeren unterschiedliche Solvatations- und Assoziationsverhältnisse bewirken und dadurch ebenfalls die Molekülkonformation verändern können. So deutet SCHULZ[30] die bei der radikalischen Polymerisation von Bis-(N-vinyl)-Verbindungen unerwartet große Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel durch eine starke Wechselwirkung mit dem Monomeren. Es wird vermutet, daß die Bildung eines überraschend hohen Anteils an höhergliedrigen Ringen auf eine, durch besondere Solvatation in bestimmten Medien begünstigte Ringschlußreaktion beim Wachstumsvorgang zurückzuführen ist.

3.3 Reaktivitätsverhältnisse bei der vernetzenden Kopolymerisation

Eine wichtige Vereinfachung für die theoretische Behandlung von Vernetzungsreaktionen ist eine gleiche Reaktivität aller funktionellen, zur Vernetzung fähigen Molekülgruppen. Auch hier soll die Betrachtung auf die Vernetzung durch radikalische Polymerisation beschränkt werden. Wenn die polymerisationsfähigen Doppelbindungen von Divinylmonomeren konjugiert sind, wie z.B. bei Butadien oder bei *p*-Divinylbenzol, dann ist die Reaktivität der zweiten Vinylgruppe nach Polymerisation der ersten im allgemeinen erheblich verändert. Sofern aber die Elektronensysteme der einzelnen Doppelbindungen in den Vernetzermolekülen nicht miteinander in Wechselwirkung stehen und die Polymerisation der anhängenden Doppelbindung durch den Polymerkettenrest nicht sterisch behindert wird, ist anzunehmen, daß die Reaktivität der noch freien, anhängenden Doppelbindungen von einpolymerisierten Vernetzereinheiten durch die Fixierung an Polymerketten nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

3.3.1 Reaktivitätsverhältnisse vor dem Gelpunkt

Für die vernetzende Kopolymerisation ist daher in diesen Fällen mindestens bis zum Gelpunkt keine Änderung der Reaktivitätsverhältnisse zu erwarten. Die von GORDON und Mitarbeitern[31] für Umsätze bis zum Gelpunkt (< 10 %) grob bestimmten Kopolymerisationsparameter von Methylmethacrylat und Polyäthylenfumarat ($r_M = 17$, $r_F = 0{,}25$) entsprechen zwar nur tendenzmäßig den von BURNETT und Mitarbeitern[32] für die lineare Kopolymerisation von Methylmethacrylat und Diäthylfumarat gefundenen Werten ($r_M = 2{,}1$, $r_F = 0{,}05$), doch sind die von GORDON angegebenen Werte sicher ungenau.

[31] M. GORDON und J.D. MCMILLAN, *Makromol. Chem. 23* (1957) 188.
[32] G.M. BURNETT, J.M. PEARSON und J.D.B. SMITH, *J. Polymer Sci. A 1*/4 (1966) 2024.

3.3.2 Reaktivitätsverhältnisse nach dem Gelpunkt

Für die nach dem Gelpunkt ablaufende Kopolymerisation nahm GORDON[31] an, daß die Reaktivitätsverhältnisse der Komonomeren während dieser durch Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion charakterisierten Phase unverändert bleiben. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte von FUNKE und Mitarbeitern sowie, unabhängig davon, von BOHDANECKY und Mitarbeitern an ungesättigten Polyesterharzen aus Fumarsäure-Polyestern und Styrol experimentell bewiesen werden[33]. Danach wird unter den obengenannten Voraussetzungen die Reaktivität anhängender Gruppen mit polymerisierbaren Doppelbindungen durch die Verbindung mit dem Netzwerk bis zu relativ hohen Umsätzen nicht beeinträchtigt. Bei der vernetzenden Kopolymerisation von Dimethacrylaten und Acrylnitril bzw. Styrol kamen ASO und Mitarbeiter[34] sowie WESSLAU[35] zum gleichen Ergebnis.

Die Kopolymerisationsparameter von Styrol und Fumarsäure-Polyestern waren von der Verwendung verschiedener linearer oder nicht am α-C-Atom substituierter Dialkohole praktisch unabhängig, soweit dies innerhalb der bei diesen Ergebnissen zu erwartenden Fehlergrenze festgestellt werden kann[36]. Bei der linearen Kopolymerisation von Styrol und α-C-substituierten, einwertigen Alkoholen wurden dagegen die Kopolymerisationsparameter beeinflußt[37].

Gegen Ende der Kopolymerisation werden schließlich auch die Reaktivitätsverhältnisse verändert, weil die Beweglichkeit der dann noch übrigen Monomereinheiten unterschiedlich stark beeinträchtigt wird. So wird bei der Kopolymerisation von ungesättigten Polyesterharzen zum Schluß praktisch nur noch Styrol polymerisiert[38].

3.3.3 Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Kopolymerisationsparameter durch Lösungsmittel

Bei der Kopolymerisation von Poly (äthylenfumarat) und Styrol in Dioxanlösungen stellten BURNETT und Mitarbeiter[39] fest, daß das mittlere Zahlenmolekulargewicht und die Viskositätszahl mit zunehmendem Umsatz um so rascher ansteigen, je höher die Konzentration an Monomeren und besonders an Polyestern war. Dieser Zusammenhang wurde durch eine mit zunehmender Konzentration steigende intermolekulare Vernetzung erklärt. Der von den Autoren gezogene Schluß, daß die mit steigender Verdünnung zunehmende intra-

[33] W. FUNKE, *Advances Polymer Sci. 4*/2 (1965) 157.
[34] C. ASO und K. SADAKATA, *Koggo Kagahn Zasshi 62* (1959) 1610.
[35] H. WESSLAU, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 369.
[36] W. FUNKE, S. KNÖDLER und K. HAMANN, *Makromol. Chem. 57* (1962) 192.
[37] L.F. VAN DER BURGH und C.E. BROCKWAY, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 575.
[38] W. FUNKE, *Advances Polymer Sci. 4*/2 (1965) 209.
[39] G.M. BURNETT, J.M. PEARSON und J.D.B. SMITH, *J. Polymer Sci. A 1* (1966) 2543.

molekulare Kopolymerisation mit einer entsprechenden Änderung der Reaktivitätsverhältnisse zusammenhängt, erscheint ohne zusätzliche Annahmen nicht zwingend, da eine intramolekulare Reaktion schon allein durch Verdünnung begünstigt wird.

Im Gegensatz zur ionischen Polymerisation wird bei der radikalischen Polymerisation im allgemeinen keine merkliche Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom verwendeten Lösungsmittel erwartet. Neuere Ergebnisse von HENRICI-OLIVÉ[40] und von BAMFORD[41] zeigten jedoch, daß mindestens in bestimmten Fällen der Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln variiert. Als Erklärung wird eine Komplexbildung des Radikalkettenendes mit dem Lösungsmittel für wahrscheinlich gehalten.

Eine Beeinflussung der Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren bei der Kopolymerisation durch das verwendete Lösungsmittel wurde von KERBER[42] berichtet, der hierfür eine starke Wechselwirkung der Monomeren mit dem Lösungsmittel bzw. eine Selbstassoziation des Monomeren als Erklärung angibt. Gleichgültig, ob eine solche Wechselwirkung des radikalischen Kettenendes oder/und des Monomeren mit dem Lösungsmittel stattfindet, wäre dies eine plausiblere Erklärung für eine Beeinflußung der Reaktivitätsverhältnisse durch die Verdünnung mit Lösungsmitteln als eine intramolekulare Kopolymerisation.

3.4 Reaktionskinetisch verschiedene Phasen bei der vernetzenden Polymerisation

3.4.1 Erste Polymerisationsphase (Polymerisation vor dem Gelpunkt)

Bei einer unter Vernetzung ablaufenden Polymerisation lassen sich drei reaktionskinetisch verschiedene Phasen unterscheiden. In der ersten Phase findet im Idealfall eine durch den stationären Zustand charakterisierte Polymerisation statt, die ähnlich wie eine lineare Polymerisation abläuft, und deren Geschwindigkeit der Monomerkonzentration proportional ist. Es wurde jedoch von ALLEN und PATRICK[43] sowie von NORTH und REED[44] darauf hingewiesen, daß die Abbruchreaktion bei der linearen Polymerisation in Substanz oder in konzentrierten Lösungen bereits von Beginn an diffusionskontrolliert ist, und daß beim Geleffekt noch eine zusätzliche Diffusionsbeschränkung der Makroradikale stattfindet.

3.4.2 Zweite Polymerisationsphase (Geleffekt)

Im Bereich des Gelpunkts, aber nicht unbedingt damit zusammenfallend[31], beginnt eine zweite Polymerisationsphase, in der die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zunimmt. Diese als Trommsdorf- oder Gel-Effekt bekannte Erscheinung tritt häufig auch bei der linearen Polymerisation auf, dort allerdings erst bei höheren Umsätzen und meist weniger ausgeprägt. Nach einer Induktionsperiode, während der die Polymerisationsgeschwindigkeit fast konstant bleibt, steigt sie bei der linear verlaufenden Polymerisation im allgemeinen nach 15 bis 30% Umsatz stark an, wie am Beispiel von Methylmethacrylat in Abb. 2[45] zu erkennen ist. Diese Induktionsperiode tritt jedoch nicht bei allen Monomeren in Erscheinung. So wurde bei der Polymerisation von Methylacrylat festgestellt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit praktisch von Beginn an zunimmt[45] (Abb. 2). Es ist interessant, daß bei der Polymerisation von Methylacrylat in Substanz, vermutlich infolge von Übertragungsreaktionen längs der gebildeten Ketten, eine gewisse Vernetzung und unter bestimmten Bedingungen sogar Popcornbildung beobachtet wurde. Es liegen daher hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor wie bei einer vernetzenden Polymerisation, bei der die Polymerisationsgeschwindigkeit im allgemeinen ebenfalls bereits nach sehr geringen Umsätzen rasch ansteigt.

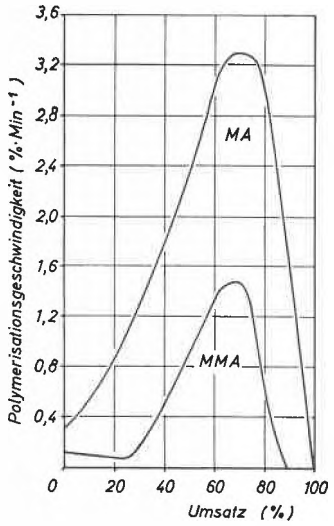


Abb. 2 Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Umsatz bei der Polymerisation von Methylacrylat (MA)[61] und von Methylmethacrylat (MMA)[45] in Substanz (nach BURNETT und DUNCAN)

Bei der linearen Polymerisation entsteht der Geleffekt dadurch, daß sich die Geschwindigkeit der Abbruchsreaktion erheblich verringert, während die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion bis zu hohen Umsätzen nicht diffusionskontrolliert und daher praktisch nicht beeinträchtigt wird[46]. Diese Verringerung der Abbruchgeschwindigkeit der wachsenden Makroradikale wurde

[40] G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Makromol. Chem. 68* (1963) 219.
[41] C. H. BAMFORD und S. BRUMBY, *Makromol. Chem. 105* (1967) 122.
[42] R. KERBER und H. GLAMANN, *Makromol. Chem. 100* (1967) 290.
[43] P. E. M. ALLEN und C. R. PATRICK, *Makromol. Chem. 47* (1961) 154.
[44] A. M. NORTH und G. A. REED, *J. Polymer Sci. A 1* (1963) 1311.
[45] G. M. BURNETT und G. L. DUNCAN, *Makromol. Chem. 51* (1962) 154.
[46] G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. 8* (1956) 290.

verschiedentlich durch eine Diffusionsbehinderung der zur Berührung zweier radikalischer Kettenenden notwendigen Bewegungsvorgänge erklärt. Da die Abbruchreaktion bei der radikalischen Polymerisation bereits am Beginn der Reaktion, und zwar auch in wenig viskosen Medien diffusionskontrolliert ist[47,48], müssen für den Geleffekt andere abbruchverhindernde Bedingungen entscheidend sein. Auf Grund von UV-spektroskopischen Untersuchungen und Berechnungen der absoluten Kopolymerisationsgeschwindigkeit von Styrol und Methylmethacrylat kamen neuerdings O'Driscoll, Wertz und Husar[49] zum Schluß, daß bei dieser Kopolymerisation die Phenylgruppen benachbarter Styroleinheiten miteinander intramolekular in Wechselwirkung treten und so die Segmentbeweglichkeit und damit auch die Abbruchreaktion hindern. Hiernach wäre also der Gelpunkt mit dem Eintritt einer in Lösung stattfindenden Phasenumwandlung des Kopolymeren verbunden.

Sieht man einmal von solchen, die Segmentbeweglichkeit hindernden, intramolekularen Wechselwirkungen ab, dann sind für das Zusammentreffen radikalischer Kettenenden zur Abbruchreaktion zwei gleichzeitig ablaufende Diffusionsprozesse maßgebend, nämlich die Translationsdiffusion, durch die zwei frei bewegliche Makroradikale zueinandergebracht werden können, und die Segmentdiffusion, durch die die radikalischen Kettenenden in eine für die Berührung günstige Position am Molekülknäuel gelangen können. Durch Polymerisationsversuche mit verschiedenen Alkylacrylaten kam North[50] zum Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser linear verlaufenden Polymerisation durch die Translationsdiffusion allein nicht hinreichend zu beschreiben ist, und daß die Segmentdiffusion eine entscheidende Rolle spielt. Er betrachtete daher die vor der chemischen Reaktion ablaufenden Diffusionsprozesse als eine Translationsdiffusion, die durch die Wahrscheinlichkeit modifiziert ist, mit der sich beide Radikalkettenenden in für die Segmente anderer Polymermoleküle zugänglichen Positionen befinden.

Bei der vernetzenden Polymerisation treten der Gelpunkt und der Geleffekt häufig schon bei sehr geringen Umsätzen auf, z.B. wurde der Gelpunkt bei Polyesterdimethacrylaten $< 1\,\%$ Umsatz festgestellt[51]. Außerdem nimmt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen viel stärker zu als bei der linearen Polymerisation. Diese Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, daß für die am Netzwerk gebundenen Makroradikale keine Translationsdiffusion mehr möglich ist. Unter diesen Umständen wäre eine entscheidende Verringerung der Abbruchreaktionsgeschwindigkeit auch bei unveränderter Segmentbeweglichkeit denkbar.

Bei Polyesterdimethacrylaten haben Korolev und Tvorogov[52] festgestellt, daß die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion zwar bereits von Beginn der Polymerisation an abnimmt, aber wesentlich langsamer als die der Abbruchreaktion. Gegen höhere Umsätze, jedoch noch weit entfernt vom vollständigen Umsatz, nahm auch die Wachstumsgeschwindigkeit rasch ab. In diesem Polymerisationsstadium sind die meisten Dimethacrylatmoleküle mindestens einseitig in das Netzwerk einpolymerisiert, und für die weitere Polymerisation stehen im wesentlichen nur die noch polymerisierbaren, aber am Netzwerk anhängenden Methacrylatgruppen zur Verfügung, für die genauso wie für die an das Netzwerk gebundenen Makroradikalketten nur noch eine Segmentdiffusion möglich ist. Die Wachstumsreaktion wird daher in derselben Weise diffusionskontrolliert wie die Abbruchreaktion.

Bei der Kopolymerisation von ungesättigten Polyestern und Styrol wurde gefunden, daß die Reaktivitätsverhältnisse beider Reaktionspartner bis zu relativ hohen Umsätzen praktisch den Werten entsprechen, die bei der linearen Kopolymerisation von Styrol und Fumarsäurediestern ermittelt wurden[33]. Da der Gelpunkt bei dieser vernetzenden Kopolymerisation bereits bei sehr geringen Umsätzen auftritt und die Polyestermoleküle wegen ihrer hohen Funktionalität und wegen des hohen Polymerisationsgrades der Kopolymeren[53] sehr rasch in das Netzwerk einpolymerisiert werden, ist für die restlichen polymerisierbaren Polyestereinheiten nur noch eine Segmentdiffusion möglich. Daß die Reaktivitätsverhältnisse unverändert bleiben, ist nur dann verständlich, wenn für die Reaktion der Fumarsäureeinheiten die Segmentdiffusion der entsprechenden Polyesterketten entscheidend ist, und diese Bewegungsmöglichkeit noch lange nach dem Gelpunkt nicht beeinträchtigt wird. Eine Diffusionskontrolle der Wachtumsreaktion tritt hier, im Gegensatz zur Polymerisation von Dimethacrylaten, erwartungsgemäß erst bei relativ hohen Umsätzen in Erscheinung.

3.4.3 Dritte Polymerisationsphase (Abbruch der Polymerisation, allgemeine Diffusionshemmung)

Der Abbruch der vernetzenden Polymerisation ist auf eine allgemeine Diffusionskontrolle der Start-, Wachstums- und Abbruchreaktion zurückzuführen. Dieser Abbruch erfolgt häufig bei weniger als 100prozentigem Umsatz an Monomeren. Fox und Loshaek[54] geben zwei mögliche Ursachen für eine solche unvollständige Polymerisation der Monomereinheiten an, nämlich:

1. Eine sterische Hinderung der Polymerisation wegen zu großer Entfernung der restlichen Reaktionspart-

[47] S.W. Benson und A.M. North, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 1339.
[48] J. Hughes und A.M. North, *Trans. Faraday Soc. 60* (1964) 960.
[49] K.F. O'Driscoll, W. Wertz und A. Husar, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 8*/1 (April 1967) 380.
[50] A.M. North, *Makromol. Chem. 83* (1965) 15.
[51] G.F. Korolev, B.R. Smirnov, S.G. Bashkirova und A.A. Berlin, *Polymer Sci.* USSR *6* (1964) 1385.
[52] G.V. Korolev und N.N. Tvorogov, *Polymer Sci.* USSR *6* (1964) 1107.
[53] K. Nollen, W. Funke und K. Hamann, *Makromol. Chem. 94* (1966) 248.
[54] T.G. Fox und S. Loshaek, *J. Amer Chem. Soc. 75* (1953) 3544.

ner voneinander. Da die Translationsdiffusion dieser Monomereinheiten wegen Festlegung am Netzwerk verhindert wird, reicht auch eine noch ungehinderte Segmentbeweglichkeit nicht aus, um die Entfernung zwischen den Reaktionspartnern zu überbrücken.

2. Eine sterische Hinderung der Polymerisation durch Einfrieren der Segmentbeweglichkeit. Mit steigender Vernetzung nimmt auch die Einfriertemperatur des entstehenden Polymeren zu. Daher kommt die Polymerisation zum Stillstand, wenn die Polymerisation so weit fortgesetzt wird, daß die Einfriertemperatur die Reaktionstemperatur erreicht.

Beide Effekte können auch zusammen vorkommen. Sie lassen sich dadurch unterscheiden, daß im zweiten Fall die sterische Hinderung infolge Einfrierens der Segmentbewegungen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wieder aufgehoben werden kann. Dadurch kann die Polymerisation fortgesetzt werden, und der Umsatz steigt weiter an. Beispiele hierfür sind sowohl bei der linearen[45] als auch bei der vernetzenden Polymerisation[33] und bei der Vernetzung von Epoxidharzen bekannt[55].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Verlauf der radikalischen linearen Polymerisation in Substanz oder in hochkonzentrierten Systemen und der Verlauf der vernetzenden Polymerisation ähnliche reaktionskinetische Besonderheiten zeigen, und daß die Unterschiede im wesentlichen durch die bei der vernetzenden Polymerisation relativ schnelle und vollständige Unterbindung eines Teils oder aller beteiligten Translationsdiffusionsvorgänge gedeutet werden können.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Folgen der Geleffekt und insbesondere die frühzeitige Verhinderung der Translationsvorgänge für die strukturelle Homogenität vernetzter Polymerer haben.

Im folgenden soll daher noch allgemein auf Ursachen und Reaktionsbedingungen eingegangen werden, die für die Strukturbildung vernetzter Makromoleküle, insbesondere vernetzter Polymerisate, maßgeblich sind.

4. Ursachen und Reaktionsbedingungen für die Bildung inhomogener Netzwerkstrukturen

4.1 Einfluß der Verdünnung durch Lösungsmittel; Mikrogelbildung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei vernetzenden Polyreaktionen und bei der Vernetzung polymerer Primärmoleküle die intramolekulare Reaktion mit steigender Verdünnung zunimmt, weil die Wahrscheinlichkeit, daß das Radikalkettenende einer reaktiven Gruppe oder Einheit der eigenen Polymerkette begegnet, um so größer ist, je weiter der Abstand zum nächsten Makromolekül ist. Bei sehr großer Verdünnung verläuft

Konzentrierte Lösung | Verdünnte Lösung, stärkere intramolekulare Vernetzung | Stark verdünnte Lösung, Mikrogelbildung

Abb. 3. Übergang von inter- zu intramolekularer Vernetzung bei zunehmender Verdünnung durch inerte Lösungsmittel (dünne Linien = primäre Makromoleküle; dicke Linien = Vernetzungsketten; Kreuzungsstellen von dicken und dünnen Linien = Vernetzungspunkte)

die Vernetzungsreaktion mindestens überwiegend intramolekular und man hat, sofern alle anderen Bedingungen unverändert bleiben, die Bildung von Mikrogelen zu erwarten, wie es in Abb. 3 gezeigt wird. Diese und die folgenden schematischen Darstellungen sollen lediglich das zu besprechende charakteristische Merkmal veranschaulichen und erheben in allen anderen Details keinen Anspruch auf Wirklichkeitstreue.

4.2 Einfluß der Verdünnung durch Monomere

Es erhebt sich nun die Frage, ob die intramolekulare Vernetzung auch dann zunimmt, wenn das Divinylmonomere statt mit Lösungsmittel mit einem Vinylmonomer verdünnt wird, dessen Doppelbindungen die gleiche Reaktivität besitzen wie die der Vernetzerkomponente.

Von Seidl und Mitherausgebern[56] wird angeführt, daß die Wahrscheinlichkeit einer intramolekularen Vernetzung von Styrol-Divinylbenzol-Kopolymeren bei niedrigen Umsätzen wegen der Verdünnung durch das Vinylmonomere sehr stark ist. Sie sehen in dieser stark intramolekularen Vernetzung zu Beginn der Kopolymerisation die Ursache für die Bildung einzelner dicht vernetzter Zentren, die sich dann bei höheren Umsätzen zu einem Netzwerk zusammenschließen können. Tatsächlich wird aber, wie auch einschränkend bemerkt wird, die intramolekulare Vernetzung nur bei Gegenwart inerter Verdünnungsmittel begünstigt. In lösungsmittelfreien Systemen wird die intramolekulare Vernetzung durch progressive Verdünnung mit Vinylmonomeren nicht begünstigt[57], sondern sogar vermindert[58], was aus reaktionskinetischen Gründen auch einleuchtet.

4.3 Einfluß der Kettenradikalfixierung am Primärnetzwerk

Eine Reihe von Ergebnissen, wie der Verlust der mechanischen Festigkeit vernetzter Polyesterharze in gequollenem Zustand[59] und Lichtstreuungsmessungen bei

[55] W. Fisch, W. Hofmann und R. Schmid, Vortrag anläßlich des 4. Symposium über makromolekulare Stoffe – vernetzte Hochpolymere 7. – 8. September 1967 in Brunnen (Schweiz), *Chimia 22* (1968) Heft 5.

[56] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dušek und W. Heitz, *Advances Polymer Sci. 5/2* (1967) 113.

[57] M. Gordon und R. J. Roe, *J. Polymer Sci. 21* (1956) 27.

[58] A. R. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1855.

[59] W. Funke, *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S. 1497.

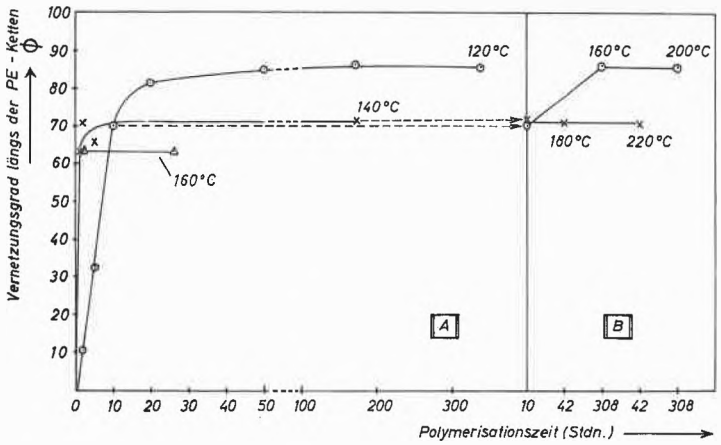


Abb. 4. Einfluß der Reaktionstemperatur bei der Vernetzung von Polyesterharzen auf den Vernetzungsgrad längs der Polyesterketten

verschiedenen Umsätzen[60] sprechen dafür, daß sich bei der vernetzenden Kopolymerisation inhomogen vernetzte makromolekulare Stoffe auch ohne Gegenwart von Lösungsmittel in homogener Reaktionsphase bilden können. Die Bildung solcher, strukturell inhomogener Netzwerke läßt sich durch besondere sterische Verhältnisse erklären, die von Fox und Loshaek[54] diskutiert worden sind.

Bei der in Substanz erfolgenden vernetzenden Polymerisation treten der Gelpunkt und der damit häufig zusammenhängende Geleffekt im allgemeinen bei merklich niedrigeren Umsätzen auf als bei einer entsprechenden, linear in Substanz ablaufenden Polymerisation, besonders dann, wenn Konzentration und Funktionalität der Vernetzerkomponente hoch sind. Am Gelpunkt hat sich ein das ganze Reaktionsmedium durchsetzendes Primärnetzwerk gebildet, das für die charakteristisch veränderten rheologischen Eigenschaften des Systems verantwortlich ist. An diesem Punkt bereits vorhandene Makroradikale sind wegen des relativ hohen Polymerisationsgrades der entstehenden Kopolymerketten[53] überwiegend an dieses Primärnetzwerk gebunden, und neu sich bildende Makroradikalketten werden aus demselben Grund rasch am Netzwerk fixiert. Die Vernetzerkomponente wird aus statistischen Gründen rascher an das Netzwerk gebunden als das Vinylmonomere, besonders dann, wenn erstere eine hohe Funktionalität besitzt. Dabei wird zunächst einmal vorausgesetzt, daß die Reaktivitäten der einzelnen Doppelbindungen eines Vernetzermoleküls gleich sind und sich auch nach der Fixierung durch einseitige Einpolymerisation in das Netzwerk nicht ändern.

Bei der linearen Polymerisation wird die Translationsdiffusion der frei beweglichen Moleküle oder Radikale, im Gegensatz zur Segmentdiffusion der Makromoleküle und -radikale, erst bei relativ hohen Umsätzen für Reaktionen ein geschwindigkeitsbestimmender Vorgang. Bei der vernetzenden Polymerisation dagegen wird die Translationsdiffusion aller Reaktionsteilnehmer – mit Ausnahme des frei beweglichen Vinylmonomers – wegen der Festlegung am Netzwerk verhindert. Der Aktionsradius der am Netzwerk hängenden Radikalkettenenden und Vinylgruppen ist deshalb, selbst bei ungehinderter Segmentdiffusion, schon von geringen Umsätzen an auf bestimmte, durch die Segmentdiffusion und das Kettenwachstum («Wachstumsdiffusion») begrenzte Räume beschränkt. Die Polymerisation läuft daher lokalisiert ab und führt zu inhomogen vernetzten Strukturen. Wie stark sich eine solche strukturelle Inhomogenität manifestiert, hängt von verschiedenen Bedingungen ab.

Bei der thermischen Polymerisation ungesättigter Polyesterharze wurde gefunden, daß der erreichbare Endumsatz an Polyesterdoppelbindungen, der als Maß für den Vernetzungsgrad betrachtet werden kann, von der Reaktionstemperatur zu Beginn der Kopolymerisation abhängt (Abb. 4)[33]. Es zeigte sich, daß der erreichbare Vernetzungsgrad mit steigender Polymerisationstemperatur abnimmt und auch durch nachträgliche Temperaturerhöhung, z. B. von 140 °C auf 180 °C oder 220 °C, nicht verändert wird. Sogar bei Temperaturerhöhung nach einem Umsatz von erst 10 % an Polyesterdoppelbindungen wurde nur derselbe Vernetzungsgrad erreicht wie bei der niedrigeren Anfangstemperatur. Lediglich die Polymerisationsgeschwindigkeit nahm entsprechend zu. Bei allen Versuchen lag die Einfriertemperatur des vernetzten Harzes unter der Reaktionstemperatur. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der durch Peroxide bei Raumtemperatur initiierten Polymerisation ungesättigter Polyesterharze erhalten.

Da wegen der hohen Funktionalität der Polyesterketten und des hohen Polymerisationsgrades der Kopolymerketten der Gelpunkt schon nach sehr geringen Umsätzen erreicht wird, ist offenbar die Struktur des hier gebildeten Primärnetzwerkes von Einfluß auf den weiteren Polymerisationsablauf. Vom Gelpunkt an ist eine Translationsdiffusion der wachsenden Makroradikalketten kaum mehr möglich. Deshalb muß die Kopolymerisation um bestimmte, am Primärnetzwerk fixierte Zentren ablaufen, deren Zahl ebenso von der Reaktionstemperatur und damit von der Radikalkonzentration

[60] L. Gallacher und F. A. Bettelheim, *J. Polymer Sci. 58* (1962) 697.
[61] G. M. Burnett und G. L. Duncan, *Makromol. Chem. 51* (1962) 177.

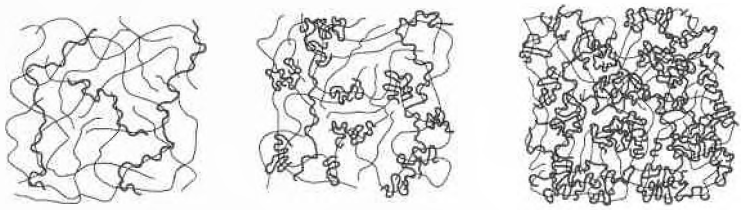


Abb. 5. Schematische Darstellung der von Zentren ausgehenden Netzwerkbildung bei der Kopolymerisation ungesättigter Polyesterharze (dünne Linien = Polyesterketten als Primärmoleküle; dicke Linien = vernetzende Kopolymerisationsketten)

Bildung des Primärnetzwerkes im Bereich des Gelpunktes

Translationsdiffusion gehindert, nur Segmentdiffusion

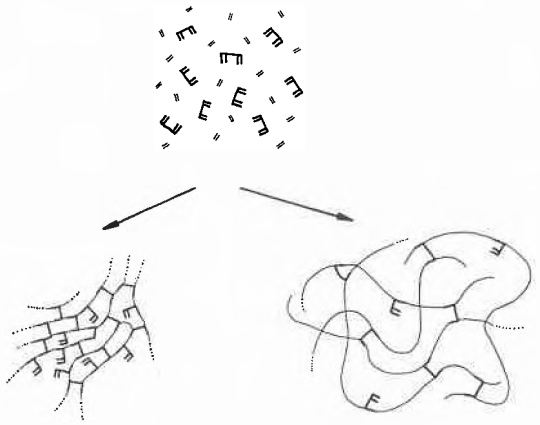
Späteres Stadium der Polymerisation

abhängt, wie die Struktur des Primärnetzwerkes selbst (Abb. 5). Wenn angenommen wird, daß Zahl und Umfang dieser Vernetzungszentren die Beweglichkeit und Zugänglichkeit der noch polymerisierbare Einheiten enthaltenden Polyestersegmente beeinflußt, wäre verständlich, warum der Endumsatz von den Reaktionsbedingungen zu Beginn der Polymerisation abhängt.

Auch bei makroporösen Netzwerken wird auf einen Zusammenhang zwischen dem am Gelpunkt gebildeten Primärnetzwerk und der Netzwerkstruktur am Ende der vernetzenden Kopolymerisation hingewiesen[62].

4.4 Einfluß der Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren

Eine weitere Ursache für die Entstehung strukturell inhomogener Netzwerke kann mit den relativen Reaktivitäten der Monomerenkomponenten zusammenhängen. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, soll zunächst eine gleiche Reaktivität der Doppelbindungen von Vinyl- und Divinylmonomeren und anhängenden Vinylgruppen vorausgesetzt werden. Bei einer statistischen, alternierenden oder bei einer azeotropen Kopolymerisation ändert sich die Zusammensetzung der entstehenden Polymeren bei äquivalenter bzw. azeotroper Zusammensetzung des Monomerengemisches mit steigendem Umsatz nicht. In diesen Fällen ist daher eine homogene Netzwerkstruktur zu erwarten, sofern keine anderen Ursachen eine inhomogene Struktur begründen. Dagegen ist zu erwarten, daß die Strukturheterogenität des Netzwerkes um so stärker wird, je größer die relative Reaktivität der Doppelbindungen der Divinylmonomeren oder einer polyfunktionellen Vernetzerkomponente, oder je höher die relative Reaktivität eines im Überschuß vorhandenen ($[M_1] > [M_1]_{azeotrop}$) Vinylmonomeren ist (Abb. 6).



z.B.: r_1 und $r_2 < 1$ oder $r_1 >$ bis $\gg r_2$ und $[M_1] > [M_1]_{azeotrop}$

z.B. Statistische Kopolymerisation $r_1 \cong r_2 \cong 1$
Alternierende Kopolymerisation r_1 und $r_2 \cong 0$
Azeotrope Kopolymerisation

Abb. 6. Einfluß der Kopolymerisationsparameter und des Monomerenverhältnisses auf die Netzwerkstruktur (Anfangsstadium einer vernetzenden Kopolymerisation zwischen Vinyl- und Divinylmonomeren)

Bei gleichen, aber < 1 liegenden, relativen Reaktivitäten beider Monomerkomponenten, z.B. Styrol/*m*-Divinylbenzol, wird die Divinylverbindung rasch verbraucht, wenn das Vinylmonomere in größerem Überschuß vorhanden ist, und es entstehen Makromoleküle mit dichten vernetzten Kernen, an denen lange Styrolketten haften[63].

Die Verhältnisse werden komplizierter, wenn die relative Reaktivität der anhängenden Vinylgruppen anders ist als die des Divinylmonomeren, wie beispielsweise bei Styrol/*p*-Divinylbenzol. Ein solches Monomerengemisch verhält sich wie ein Dreikomponentensystem[64]. Bei der Kopolymerisation von Styrol und *p*-Divinylbenzol wurde festgestellt, daß die Divinyleinheiten in den Ketten dichter beisammenliegen und diese wahrscheinlich mehr freie, anhängende Vinylgruppen besitzen als bei den im Netzwerk gleichmäßiger verteilten *m*-Divinylbenzoleinheiten[65].

4.5 Einfluß der Phasentrennung bei der Vernetzung (Makroporöse Netzwerke)

Besondere, strukturell heterogene Netzwerke sind die makroporösen Kopolymeren, die auf Grund ihrer großen inneren Oberflächen für chromatographische Zwecke und als Ionenaustauscher interessant sind[56]. Diese inhomogenen Netzwerke werden dadurch erhalten, daß ein Gemisch aus einem Vinyl- und einem Divinylmonomeren, am häufigsten Styrol-Divinylbenzol, in

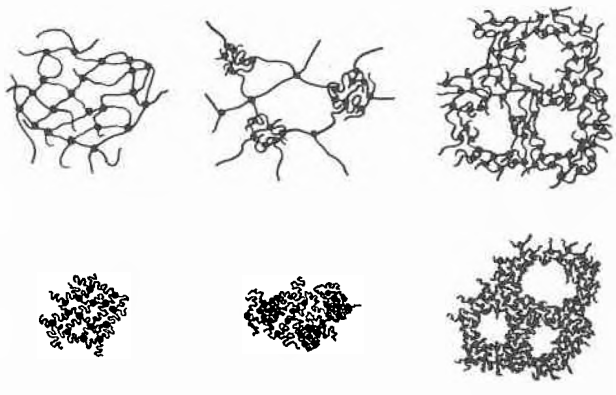
[62] J.R. Millar, D.G. Smith, W.E. Marr und T.R.E. Kressmann, *J. Chem. Soc. 1963*, 218.

[63] R.H. Wiley und E.E. Sale, *J. Polymer Sci. 42* (1960) 491.
[64] W.E. Gibbs, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 4809.
[65] R.H. Wiley und G. Devenuto, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 1959.

Gutes Lösungsmittel | Schlechteres Lösungsmittel | Entmischung in zwei Phasen

Abb. 7. Schematische Darstellung des Einflusses unterschiedlich solvatisierender Lösungsmittel auf die Netzwerkstruktur (dünne Linien = primäre Makromoleküle; dicke Linien = Vernetzungsketten)

Gegenwart eines polymerisationsinerten Verdünnungsmittels kopolymerisiert wird. Für die Inhomogenität dieser Netzwerke sind mehrere Ursachen maßgebend, von denen der Einfluß der relativen Reaktivitäten der Komonomeren und der Einfluß der Verdünnung bereits erwähnt wurden. Neben der Begünstigung der intramolekularen Vernetzung spielt aber die Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels noch eine besondere Rolle. Wie DUŠEK[66,67] auf Grund thermodynamischer Betrachtungen dargelegt hat, kann das in Gegenwart eines Lösungsmittels entstehende Netzwerk nur so viel Lösungsmittel enthalten, als seiner Gleichgewichtsquellung entspricht[56]. Daher findet bei zunehmender Vernetzung eine Phasentrennung statt, die noch durch eine rein thermodynamisch bedingte Mikroentmischung infolge Unverträglichkeit des Lösungsmittels mit den entstehenden Kopolymerketten modifiziert sein kann (Abb. 7). Diese Phasentrennung kann bereits in der Nähe des Gelpunktes erfolgen, wenn die Konzentration des Verdünnungsmittels und des Divinylmonomeren hoch genug ist. In diesem Falle bildet sich eine Dispersion mit poröser Struktur. Findet die Entmischung nach der Ausbildung eines primären Netzwerkes statt, dann entstehen – je nach Menge an Vernetzer und Verdünnungsmittel im Reaktionsansatz – entweder Netzwerke mit Quellungsporosität oder solche mit einer permanenten Porosität.



Homogenes Netzwerk | Quellungsporöses Netzwerk | Permanent poröses Netzwerk

Abb. 8. Schematische Darstellung der Quellung von Netzwerken verschiedener Struktur in solvatisierenden Lösungsmitteln (oben: gequollen; unten: entquollen)

Bei der Entquellung von quellungsporösen Netzwerken fallen die Zwischenkernketten zusammen, so daß ein geschrumpftes Netzwerk ohne Poren entsteht. Im Gegensatz dazu bleiben in permanent porösen Netzwerken auch nach der Entquellung innere Hohlräume zurück, wie die schematische Darstellung in Abb. 8 zeigt. Die Bildung permanent poröser Netzwerke wird durch zunehmenden Gehalt des Reaktionsgemisches an Divinylmonomeren sowie durch steigende Mengen an Verdünnungsmittel begünstigt.

Werden bei der Kopolymerisation solche Verdünnungsmittel verwendet, in denen sich zwar das Monomerengemisch löst, die entstehenden Kopolymerketten aber gefällt werden, dann entstehen ebenfalls makroporöse Netzwerke. Die Struktur dieser Netzwerke unterscheidet sich aber von den in gequollenem Zustand gebildeten Netzwerken. Das in entquollenem Zustand entstehende Netzwerk besteht aus großen vernetzten Kernen, die durch relativ wenige, stark geknäulte Ketten miteinander verbunden sind. Wie aus Abb. 9 hervorgeht, tritt daher in Gegenwart von Fällungsmitteln die Makroporosität schon bei beträchtlich niedrigeren Divinylbenzolanteilen und Verdünnungen auf[68]. Die Existenzbereiche quellungsporöser Netzwerke liegen oberhalb, die von permanent porösen Netzwerken unterhalb der in Abb. 9 angeführten Kurven.

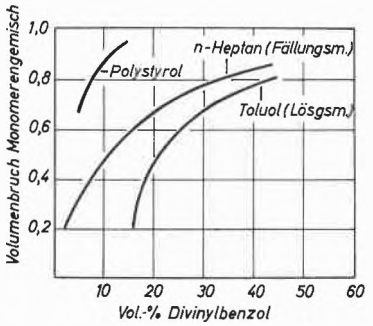


Abb. 9. Existenzbereiche von Styrol-Divinylbenzol-Kopolymerketten mit Quellungsporosität und permanenter Porosität nach SEIDL und Mitherausgebern[56]

Außer durch inerte Lösungsmittel lassen sich makroporöse Netzwerke auch durch Zusatz von makromolekularen Zusatzstoffen, wie Polystyrol, oder von anderen Feststoffen herstellen, die nach der vernetzenden Kopolymerisation aus dem Netzwerk durch Extraktion entfernt werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Bildung von Popcornpolymeren bei der Kopolymerisation ungesättigter Polyesterharze knapp oberhalb der Entmischungstemperatur mit einer bei der Netzwerkbildung stattfindenden Entmischung in Zusammenhang

[66] K. DUŠEK, *Polymer Letters 3* (1965) 209.
[67] K. DUŠEK, *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S. 1289.
[68] J. R. MILLAR, D. G. SMITH und T. R. E. KRESSMANN, *J. Chem. Soc. 1965*, 304.

Netzwerkbildung durch normal zusammengesetzte Kopolymerketten

Entmischung und Diffusion der Styrolmoleküle zu den wachsenden Zentren

Bildung von Popcorn-Bezirken, die vorwiegend aus Polystyrolketten und freiem Polystyrol bestehen

Abb. 10. Schematische Darstellung verschiedener Reaktionsphasen bei der Bildung von vernetzten Polyesterharzen mit Popcorn-Bezirken (dünne Linie = primäre Polyestermoleküle; dicke Linien = vernetzende Kopolymerketten und Polystyrolmoleküle; Kreuzungsstellen von dünnen und dicken Linien = Vernetzungspunkte)

gebracht worden ist[59,69], deren Verlauf in Abb. 10 schematisch gezeigt wird. Popcornpolymere stellen einen Extremfall von inhomogenen Netzwerken dar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es für die Bildung inhomogener Netzwerkstrukturen bei der vernetzenden Polymerisation vier wichtige Einflüsse gibt:

1. Einfluß der Verdünnung
2. Einfluß der Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren
3. Sterische Hinderung (gehinderte Translationsdiffusion)
4. Phasentrennung während der Polymerisation

Eine Keimbildung als Beginn der Bildung inhomogener Netzwerke ist wohl sowohl durch intramolekulare Vernetzung als auch durch eine vom Gelpunkt an gehinderte Translationsdiffusion erklärbar. Die intramolekulare Reaktion dürfte bei verdünnten Systemen, die gehemmte Translationsdiffusion bei konzentrierten Systemen und in Substanz die größere Bedeutung als Inhomogenitätsursache besitzen.

Die Bildung homogener Netzwerke stellt eher eine Ausnahme als den Normalfall bei vernetzenden Polyreaktionen dar. Inhomogene Strukturen sind nicht auf vernetzte Polymerisate beschränkt, sondern sind auch bei anderen Typen makromolekularer Stoffe, wie Phenol-, Melamin- oder Epoxidharze, anzutreffen[70,71].

5. Weitere Synthesemöglichkeiten für Netzwerke mit definierter inhomogener Struktur

Durch stufenweisen Aufbau der einzelnen Strukturbestandteile ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Darstellung strukturell inhomogener Netzwerke. Mit geeigneten Divinylmonomeren ist es unter bestimmten Reaktionsbedingungen möglich, quellbare Mikrogele herzustellen, die noch eine größere Zahl von anhängenden freien Vinylgruppen besitzen. Bei der Kopolymerisation dieser Vinylgruppen mit Monomeren, welche die Mikrogele anquellen, wäre ebenfalls ein Netzwerk mit inhomogener Struktur zu erwarten, bei dem die Mikrogele als polyfunktionelle Vernetzungszentren auftreten (Abb. 11).

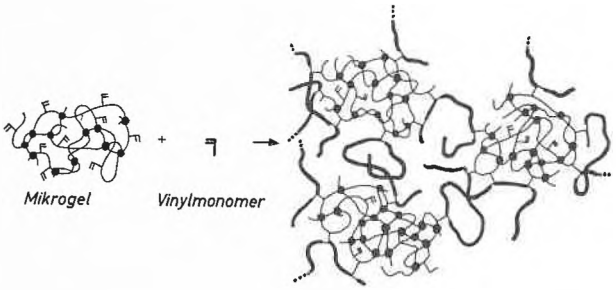


Abb. 11. Schematische Darstellung der Vernetzung von Mikrogelen mit anhängenden, polymerisierbaren Gruppen durch Kopolymerisation mit Vinylmonomeren (dicke Linien = vernetzende Kopolymerketten)

Von Rempp[1] wurde gezeigt, daß bei der Pfropfung von Divinylbenzol auf lebende Polymethacrylatketten sogenannte Sternpolymere entstehen, die aus dicht vernetzten Zentren und anhängenden Polymethylmethacrylatketten bestehen (Abb. 12).

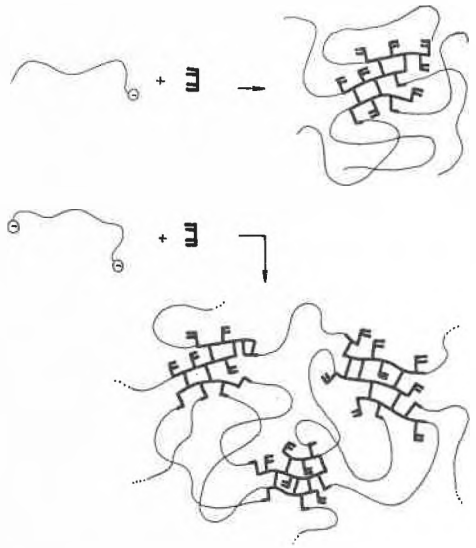


Abb. 12. Bildung inhomogener Netzwerke mit sternförmigen Vernetzungszentren (Sternpolymere: Rempp[1])

Bei Verwendung von Makromolekülen mit zwei lebenden Kettenenden pro Molekül sind ebenfalls im Prinzip strukturell inhomogene Netzwerke zu erwarten. Im Gegensatz zu den Mikrogel-Netzwerken werden hier zuerst die Verbindungsketten und erst anschließend die stark vernetzten Kerne gebildet.

Mischungen aus Acrylaten und Diacrylaten lassen sich an den inneren Oberflächen von Montmorillonit

[69] R. Feinauer, W. Funke und K. Hamann, *Makromol. Chem. 82* (1965) 123.
[70] E. H. Erath und M. Robinson, *J. Polymer Sci. C* (1963) Nr. 3, S. 65.
[71] H. P. Wohnsiedler, *J. Polymer Sci. C* (1963) Nr. 3, S. 77.

adsorbieren und dort durch radiochemische Initiierung polymerisieren[72,73]. Auf diese Weise gelingt es, zweidimensionale, schichtähnliche Makromoleküle, sogenannte Flächenpolymere, herzustellen. In ähnlicher Weise ist es möglich, Acryl- oder Methacrylsäure auf oxidischen Feststoffen, wie TiO_2, Fe_2O_3 oder ZnO, zu adsorbieren und anschließend in adsorbiertem Zustand mit Vinylmonomeren wie Styrol zu kopolymerisieren (Abb. 13)[74]. Die gebildeten Kopolymeren können im Falle von ZnO durch Auflösen des Substrats isoliert und identifiziert werden. Wenn diese Kopolymerisation in Gegenwart von wenig Vinylmonomer durchgeführt wird, besteht die Möglichkeit, chemisch inhomogen aufgebaute Netzwerke zu erhalten, bei denen die Festkörperpartikel als multifunktionelle Vernetzungsstellen dienen.

Die Erkenntnis, daß vernetzte makromolekulare Stoffe häufig strukturell inhomogen sind, zwingt nicht

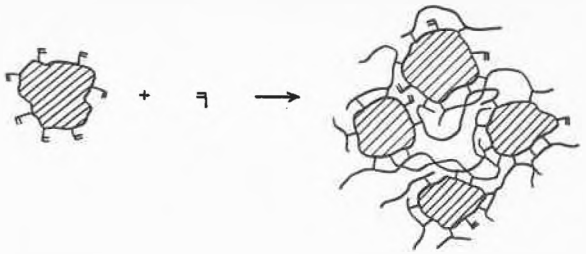


Abb. 13. Festkörper mit absorbierten oder gebundenen Vinylgruppen als multifunktionelle Vernetzereinheiten («chemisch verstärkende Füllstoffe»)

nur zu modifizierten Vorstellungen bei den Beziehungen zwischen der Vernetzungsdichte und der Quellung (Flory-Huggins-Theorie) oder dem Spannung-Deformations-Verhalten (Kinetische Theorie der Kautschukelastizität), sondern eröffnet auch ein neues Gebiet der synthetischen makromolekularen Chemie, das zum Ziel hat, vernetzte Makromoleküle mit spezieller und definierter inhomogener Struktur herzustellen. Die Darstellung makroporöser Netzwerke ist hierzu ein bemerkenswerter Anfang.

[72] A. Blumstein und H.E. Ries, *J. Polymer Sci. B 3* (1965) 927.
[73] A. Blumstein und F.W. Billmeyer, *J. Polymer Sci. A 2/4* (1966) 465.
[74] K. Nollen, Vortrag Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk, GDCh-Hauptversammlung, Berlin 1967.

Physikalische Untersuchungen an vernetzten Hochpolymeren*

Von Dieter Heinze

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein (BRD)

Summary

The effect of chemical cross-links on the elastic properties and the position of the glass temperature is discussed by showing the example of natural rubber which was cross-linked by means of sulfur, peroxyd and radiation. Cross-links reduce the crystallinity of partial crystalline high polymers and render the diffusion of low molecular substances more difficult. With polyester resins the diffusion rate is determinant for the curing. Apart from primary valence cross-links physical cross-linkage can occur because of ordering effects or secondary valence forces. Entanglements, molecular associations, fillers, crystalline regions and amorphous blocks act within limited temperature ranges as physical cross-links. In all these cases the temperature dependence of the dynamic mechanical moduli is a good criterion for configurational elasticity.

1. Einleitung

Vernetzte Hochpolymere und insbesonder ihre Vernetzungsdichte können durch die Löslichkeit, die Gleichgewichtsquellung und das mechanische Verhalten gekennzeichnet werden. Wir wollen uns heute in erster Linie Ergebnissen dynamisch-mechanischer Messungen zuwenden, die in Ludwigshafen nach ihrer Einführung durch Schmieder und Wolf[1] Anfang der fünfziger Jahre besonders breiten Raum beanspruchen. Messungen der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Moduln vernetzter Hochpolymerer gestatten Aussagen über die Glastemperatur und die Vernetzungsdichte, erlauben Rückschlüsse auf die Kristallinität und die Lage der Schmelztemperatur und geben Aufschluß über das mechanische Verhalten der untersuchten Stoffe. Zunächst sollen an hauptvalenzmäßig vernetzten Stoffen die Auswirkungen der Vernetzung auf die Glastemperatur, die Kristallinität und die Diffusion diskutiert und dann einige Beispiele für physikalische Vernetzungen gegeben werden.

2. Chemische Vernetzungsbindungen

a) Vernetzungsdichte und Glastemperatur

Abb. 1 zeigt Untersuchungen über die Vernetzung von Naturkautschuk, die uns längere Zeit beschäftigt haben[2]. Diese Messungen sind ein gutes Beispiel für die Aussagekraft von Torsionsschwingungsexperimenten. Bei tiefen

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen (Schweiz), 7. September 1967.

[1] K. Schmieder und K. Wolf, *Kolloid-Z. 127* (1952) 65.
[2] D. Heinze, K. Schmieder, G. Schnell und K.A. Wolf, *Kautschuk u. Gummi 14* (1961) WT 208 und *Rubber Chem. & Techn. 35* (1962) 776.

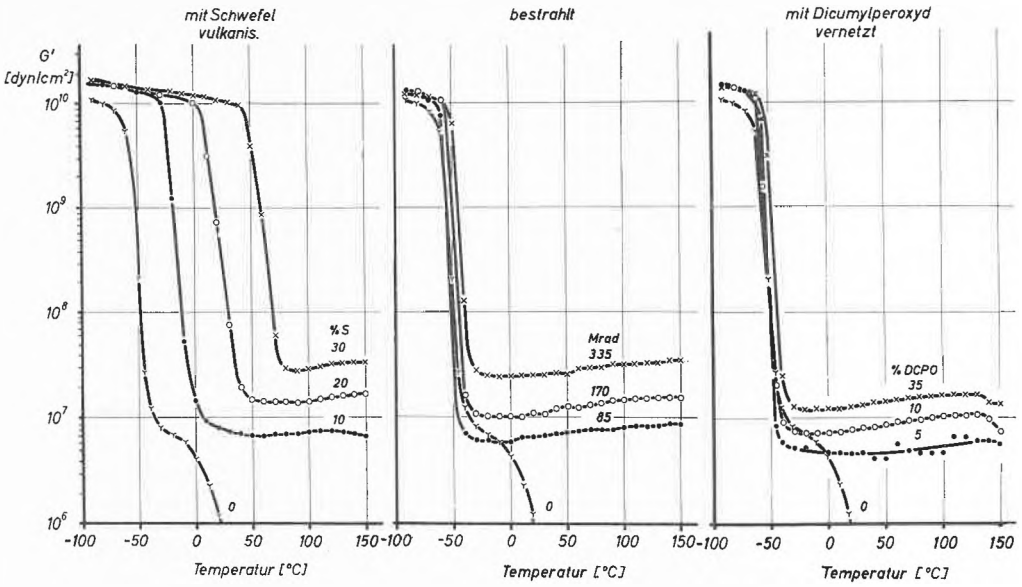


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von auf verschiedenem Wege vernetztem Naturkautschuk

Temperaturen, d.h. im eingefrorenen Zustand, liegt der Schubmodul G' bei 10^{10} dyn/cm². Erhöht man die Temperatur, dann fällt die Schubmodulkurve in einem relativ schmalen Temperaturintervall, dem Erweichungsbereich, um etwa drei Zehnerpotenzen. Nach Erweichen der Substanz tritt aber im Gegensatz zu unvernetztem Naturkautschuk nach der Vernetzung kein Auseinanderfließen auf. Die Schubmodulkurve biegt erneut auf ein stabiles Elastizitätsniveau ein, das bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt. Die Substanz zeigt in diesem Temperaturbereich gummielastische Deformierbarkeit; die Moleküle werden hier nur noch durch Hauptvalenzvernetzungen zusammengehalten. In Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie der Gummielastizität[3] nimmt der Schubmodul mit der Temperatur leicht zu; der Gummi wird mit steigender Temperatur strammer. Wachsende Vernetzung führt im Temperaturbereich gummielastischer Deformierbarkeit zu einer Erhöhung des Schubmodulniveaus. Diese Erhöhung ist durch die Verengung der Maschen des dreidimensionalen Netzwerkes bedingt. Das stabile Elastizitätsniveau mit einem positiven Temperaturgradienten nach einem deutlichen Übergangsbereich ist ein Kriterium für gummielastisches Verhalten. Die Schwefelvulkanisate enthalten außer Naturkautschuk und den angegebenen Schwefelmengen nur die üblichen Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel und Aktivatoren.

Charakteristisch für die Schwefelvulkanisation ist nun die erstmals 1929 von KIMURA und NAMIKAWA[4] beschriebene starke Verschiebung des Übergangsbereiches nach höheren Temperaturen mit zunehmendem Schwefelgehalt. Die Verschiebung erfolgt zwischen 5 und 30% Schwefelzusatz nahezu linear; sie beträgt für 30% Schwefel + 110 °C und hat zur Folge, daß sich ein derart hoch geschwefelter Kautschuk bei Raumtemperatur noch im eingefrorenen Zustand befindet.

Als Ursache der Temperaturverschiebung nahm man lange Zeit an, daß die während der Vulkanisation gebildeten Vernetzungen die Kettenbeweglichkeit hindern und somit eine höhere Temperatur notwendig wird, um die für den flüssigen Zustand fixierter Struktur charakteristische Bewegung der Kettenteile zu ermöglichen[5]. Mit dieser Erklärung waren aber Vernetzungsversuche mit energiereicher Strahlung und mit Peroxyden unvereinbar. Abb. 1 zeigt, daß sich hier hinsichtlich der Temperaturlage der Glastemperatur ein charakteristischer Unterschied gegenüber Schwefelvulkanisaten ergibt. Bezogen auf ungefähr gleiche Höhe des Schubmoduls im gummielastischen Bereich, d.h. auf gleiche Vernetzungsdichte, steht einer Temperaturverschiebung des Übergangsbereiches um etwa 110 °C bei der Vulkanisation durch Schwefel eine Änderung von nur etwa 10 °C bei den beiden anderen Vernetzungsarten gegenüber. Die durch Bestrahlung oder Peroxyd vernetzten Produkte unterscheiden sich also in ihren mechanischen Eigenschaften bei höheren Vernetzungsdichten grundsätzlich von Schwefelvulkanisaten.

Welche molekularen Vorgänge müssen für die Verschiebung der Glastemperatur verantwortlich gemacht werden?

1. BOYER und SPENCER[6] sowie UEBERREITER und KANIG[7] beobachteten an mit Divinylbenzol kopolymerisiertem Styrol (vernetztem Polystyrol), daß sich die

[3] E. WÖHLISCH, *Z. Biol. 87* (1928) 353; vgl. z.B. L.R.G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Chemistry*, At the Clarendon Press, Oxford 1949.

[4] S. KIMURA und N. NAMIKAWA, *J. Soc. Chem. Ind.* (Japan) *Suppl. Binding 32* (1929) 196.

[5] F. H. MÜLLER, *Kolloid-Z. 77* (1936) 260; K. UEBERREITER, *Z. physik. Chem. B 45* (1940) 361; R.F. TUCKETT, *Trans. Faraday Soc. 38* (1942) 310.

[6] R.F. BOYER und R.S. SPENCER, *Advances Colloid Sci. 2* (1946) 1.

[7] K. UEBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics 18* (1950) 399.

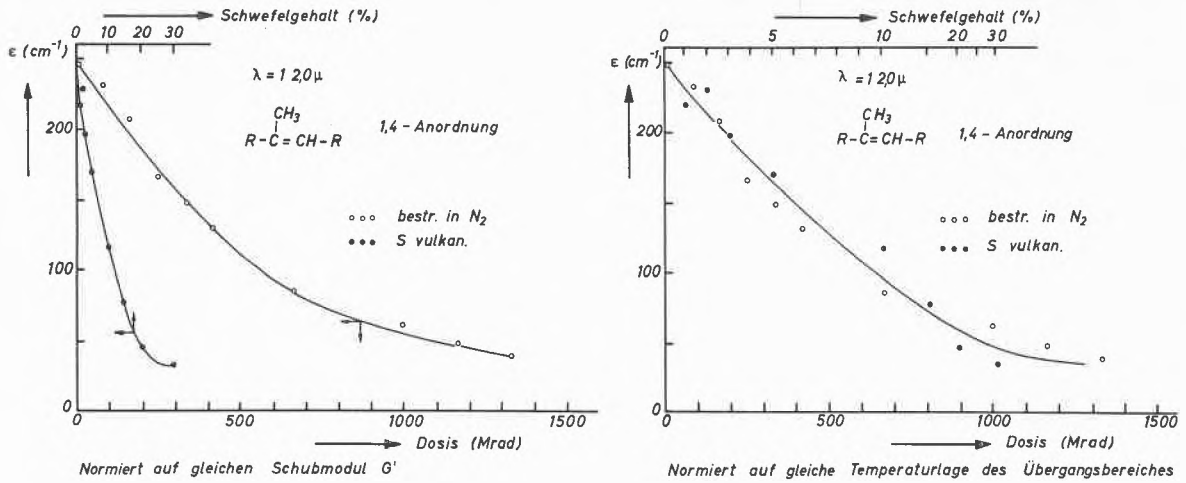


Abb. 2. Änderung des Extinktionskoeffizienten von mit Strahlung und mit Schwefel vernetztem Naturkautschuk; links bezogen auf gleichen Schubmodul, rechts bezogen auf gleiche Temperaturlage des Übergangsbereiches

Glastemperatur erhöht, wenn man in einem Netzwerk ohne Einführung fremder Stoffe die Vernetzung so dicht macht, daß eine zunehmende Behinderung der Kettenbeweglichkeit resultiert.

2. Die Glastemperatur verschiebt sich nach höheren Temperaturen, wenn man die Konzentration ein und derselben sterisch hindernden Atomgruppe vergrößert, wie das z.B. bei Kopolymeren aus Isobutylen und Styrol von SCHMIEDER und WOLF[8] gezeigt wurde.
3. Die Glastemperatur erhöht sich ferner, wenn die Konzentration polarer Gruppen so weit steigt, daß eine polare Wechselwirkung stattfindet.

Die bei der Vernetzung mit Strahlung und Peroxyden beobachtete Temperaturverschiebung sollte die unter 1. genannte Ursache haben, d.h. die gleiche wie bei der Vernetzung von Polystyrol, da in beiden Fällen ohne Fremdstoffe gearbeitet wurde.

Für die Temperaturverschiebung bei dem Schwefelvulkanisat ergibt sich auf dieser Basis – auch bei Berücksichtigung gewisser Unterschiede in den Netzwerken, wie z.B. längerer Schwefelketten als Vernetzungsglieder gegenüber der direkten C–C-Verknüpfung bei der Strahlenvernetzung – keine befriedigende Erklärung. Eine Diskussion des beobachteten Effektes auf Grund der polaren Wechselwirkung der Schwefelatome (Ursache 3) stößt auf Schwierigkeiten, da der Abstand der Schwefelatome zumindest bei geringen Schwefelzusätzen zu groß ist, um eine polare Wechselwirkung entstehen zu lassen. Bei der Schwefelvulkanisation von Polyisopren besteht nun aber die Möglichkeit einer intramolekularen Zyklisierung über Schwefelatome[9]. Diese Zyklisierung bleibt ohne Einfluß auf die gummielastischen Eigenschaften, bringt aber eine starke sterische Hinderung mit sich. Abschätzungen zeigen, daß vor allem die Zyklisierung die starke Verschiebung der Glastemperatur verursacht.

Diese Interpretation wird durch ultrarotspektroskopische Messungen gestützt[2].

Abb. 2 gibt die Abnahme der 1,4-Doppelbindungen mit zunehmender Vernetzung. Im linken Bild wurde auf gleichen Schubmodul G' im gummielastischen Bereich, d.h. auf gleiche Vernetzungsdichte, normiert. Die 1,4-Doppelbindungen nehmen dann bei der Schwefelvulkanisation wesentlich rascher ab, weil über die Vernetzung hinaus durch die Zyklisierung ebenfalls Doppelbindungen verbraucht werden. Normiert man dagegen auf gleiche Verschiebung der Glastemperatur, d.h. auf die Summe der Kettenverknüpfungen und intramolekularen Ringschlüsse, dann ergibt sich hinsichtlich der Abnahme der Doppelbindungen quantitativ eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Schwefelvulkanisation und der Strahlen-Vernetzung. Die Normierung auf gleiche Temperaturlage des Übergangsbereiches ist sinnvoll, sofern sich inter- und intramolekulare Vernetzungen in gleicher Weise auf die Lage der Glastemperatur auswirken und beide Prozesse nach demselben Mechanismus ablaufen. Beide Voraussetzungen sind zumindest in guter Näherung erfüllt. Für die UR-Banden bei 8,84 μ (1,4-*cis*), bei 10,35 μ (*trans*-Vinyl) und bei 11,25 μ (3,4-Anordnung) ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten.

b) Vernetzungsdichte und Kristallinität

Wir haben an dem Beispiel der Vernetzung von Naturkautschuk die Auswirkung der Vernetzung auf die Glastemperatur und die mechanischen Moduln oberhalb der Glastemperatur diskutiert. Die Vernetzung beeinflußt aber verständlicherweise sehr stark auch die Kristallisierbarkeit (Abb. 3). Die Vernetzung von Polyäthylen oberhalb seiner Schmelztemperatur, d.h. bei Bedingun-

[8] K. SCHMIEDER und K. WOLF, *Kolloid-Z. 134* (1953) 149.
[9] E.H. FARMER, *Advances Colloid Sci. 2* (1946) 299.

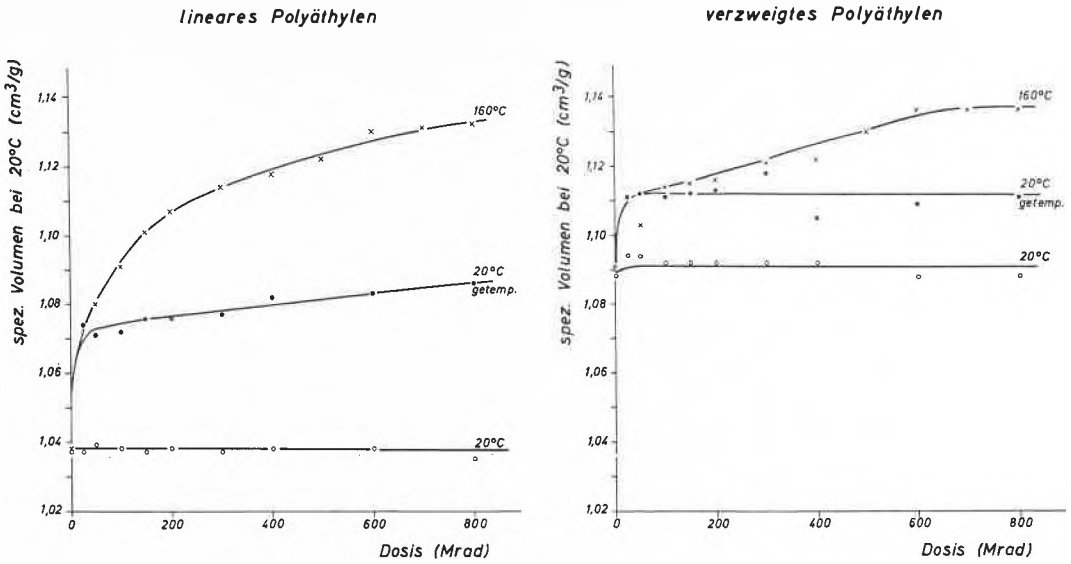


Abb. 3. Einfluß der Vernetzung auf das spezifische Volumen bei 20 °C von Polyäthylen. × Bestrahlung in der Schmelze bei 160 °C, • Bestrahlung bei 20 °C mit anschließendem Aufschmelzen, ○ Bestrahlung bei 20 °C ohne Temperung

gen, die bei der peroxydischen Vernetzung vorliegen, erhöht zunächst infolge der zunehmenden Behinderung der Kristallinität das spezifische Volumen, bis dann bei genügend dichter Vernetzung die Kristallinität völlig unterdrückt wird. Dieser Punkt wird mit etwa 1000 Mrad bei 20 bis 30 Vernetzungen pro 1000 C-Atomen erreicht. Oberhalb dieser Vernetzungsdichte liegt ein rein amorphes Polyäthylen vor[10]. Die Bestrahlung von Polyäthylen mit energiereichen Elektronen bei 20 °C ändert dagegen zumindest bis zu einer Dosis von 800 Mrad das spezifische Volumen nicht. Die Kristallinität bleibt praktisch unverändert. Nach einer Erwärmung auf 200 °C ergibt sich aber ein starker Kristallinitätsrückgang, weil die Vernetzungen, die teils bei der Bestrahlung, teils beim Erwärmen gebildet wurden, die Rekristallisation stören. Bei Raumtemperatur bestrahltes Polyäthylen befindet sich also, ähnlich wie ein abgeschrecktes Polyäthylen, hinsichtlich seiner Kristallinität keineswegs im Gleichgewicht.

Direkten Zugang zur Beweglichkeit der einzelnen Molekülgruppen gibt die Kernresonanz. Bergmann und Nawotki[11] haben gezeigt, wie die Polyäthylenspektren mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage in ihre breite, mittlere und schmale Komponente zerlegt werden können, die den unbeweglichen, behindert rotierenden und den eine mikro-Brownsche Bewegung ausführenden CH_2-Gruppen entsprechen. Auf diese Weise läßt sich der prozentuale Anteil der CH_2-Gruppen, die den drei genannten Bewegungstypen angehören, bestimmen. Abb. 4 zeigt, wie sich der Anteil der unbeweglichen CH_2-Gruppen, der oberhalb der Glastemperatur mit dem kristallinen Anteil identisch ist, über der Temperatur bei verschiedenen Vernetzungsdichten ändert. Man erkennt, daß der kristalline Anteil nach einer Bestrahlung mit 1000 Mrad völlig verschwindet.

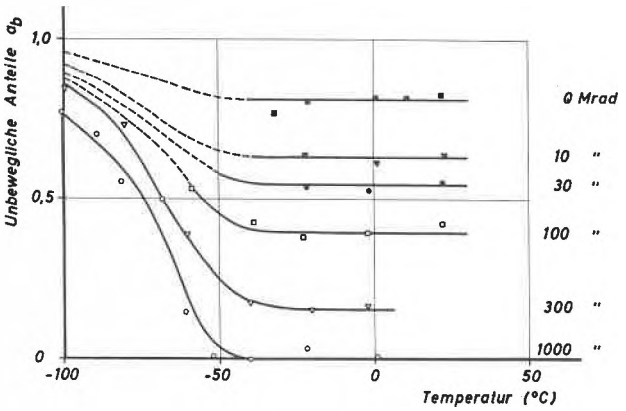


Abb. 4. Aus Breitlinien-Kernresonanzmessungen ermittelter Anteil der unbeweglichen CH_2-Gruppen in verschieden dicht vernetztem linearem Polyäthylen als Funktion der Temperatur[12]

c) Vernichtungsdichte und Diffusion

Im Zusammenhang mit den Kernresonanzmessungen an vernetzten Polyäthylenen sei noch auf weitere Kernresonanzmessungen mit einer speziellen Methode, der Impuls- oder Spinecho-Methode[13], hingewiesen, bei denen in jüngster Zeit der Härtungsablauf vernetzbarer Harze verfolgt wurde[14]. Bei dieser Methode werden durch kurze Hochfrequenzimpulse die Protonenspins orientiert. Auf Grund der Spin-Spin-Wechselwirkung geben die Spins ihre Parallelorientierung rasch auf. Die

[10] D. Heinze, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 210* (1966) 45.
[11] K. Bergmann und K. Nawotki, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 219* (1967) 132.
[12] K. Bergmann, unveröffentlicht.
[13] Vgl. z.B. G. Laukien in S. Flügge, *Handbuch der Physik*, Band 38/I, S. 156, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.
[14] K. Bergmann und K. Demmler, unveröffentlicht.

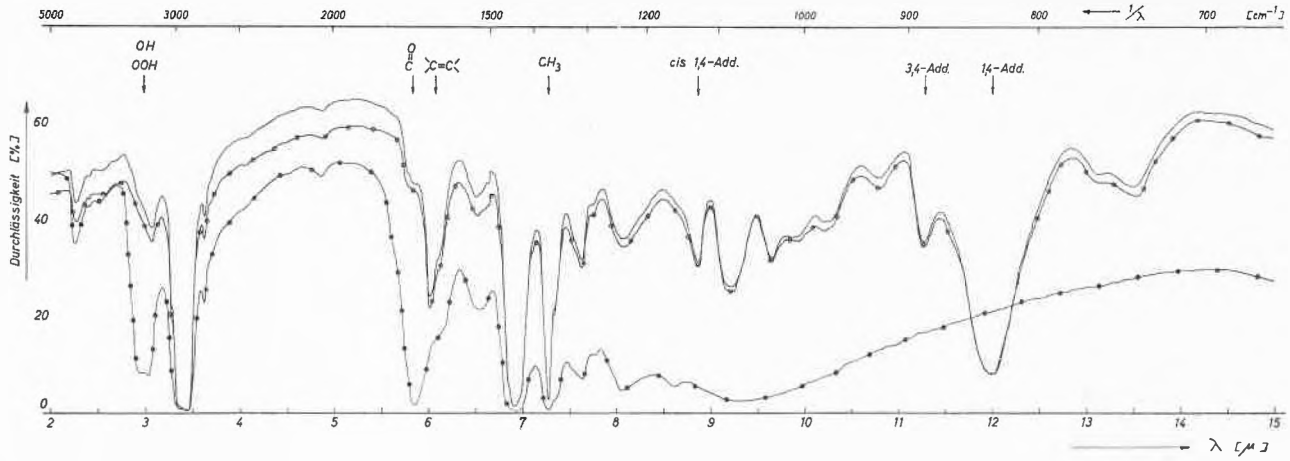


Abb. 6. UR-Spektren von mit 165 Mrad in Sauerstoff bestrahltem Naturkautschuk. —•—•—•— Schicht von der Oberfläche bis in 135 μ Tiefe, —— Schicht von 135 μ bis 180 μ, —o—o—o— Schicht von 180 μ bis 230 μ Abstand von der Oberfläche

Zeitkonstante dieses Vorgangs wird als Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bezeichnet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Spin-Spin-Relaxationszeit kann man erkennen, ob die Vernetzung der Harze in einer oder mehreren Reaktionsstufen erfolgt und inwieweit die bereits erreichte Vernetzungsdichte diese Vorgänge beeinflußt. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß man die Aushärtung an ein und derselben Probe und in einer der praktischen Anwendung entsprechenden Schichtdicke beobachten kann.

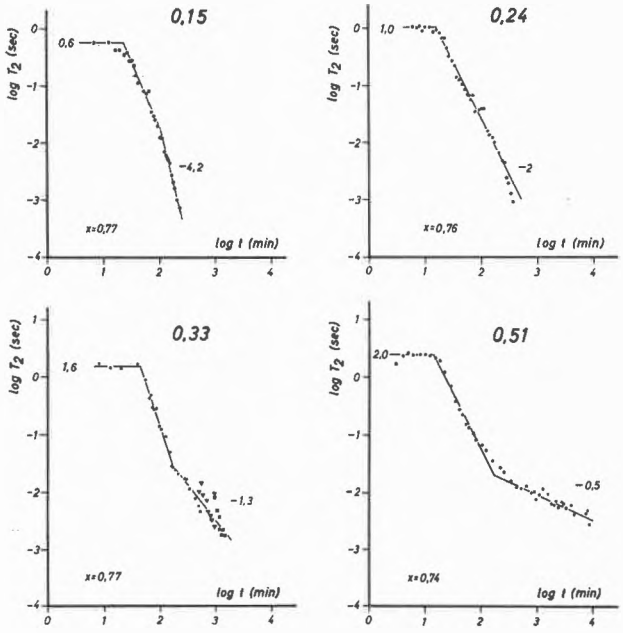


Abb. 5. Änderung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 von Polyesterharzen verschiedener Vernetzungsdichte mit fortschreitender Härtung bei 20 °C

In Abb. 5 ist in logarithmischem Maßstab die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 über dem Logarithmus der Härtungszeit t für 4 Polyester aufgetragen, die sich durch den Doppelbindungswert, d.h. die äquivalenten Polyesterdoppelbindungen pro 100 g Polyester, und damit durch die Vernetzungsdichte unterscheiden. Der Styrolmolenbruch x (Verhältnis der Styroldoppelbindungen zu den insgesamt vorhandenen kopolymerisierbaren Doppelbindungen) ist praktisch konstant. Man erkennt 3 Härtungsphasen, die 1. Phase, bei der T_2 konstant bleibt bis zum Gelierpunkt, eine 2. Phase, bei der T_2 steil nach der Gleichung

$$T_2 = K \cdot t^{-n_2} \qquad (K \text{ und } n_2 = \text{Konstanten})$$

abfällt, und eine 3. Phase, welche durch eine Gerade mit einer gegenüber der 2. Phase größeren oder kleineren Steigung gekennzeichnet ist, was einer Beschleunigung oder Verlangsamung der Härtung gleichkommt.

Vergleicht man die 4 Kurven, so sieht man zunächst, daß T_2 in der 1. Phase um so höher liegt, je größer die Doppelbindungszahl ist. Die Ursache hierfür ist die mit steigendem Styrolgehalt abnehmende Viskosität der Harze, die zu einer Verkleinerung der Wechselwirkung und damit zu einem größeren T_2 führt.

Charakteristische Unterschiede ergeben sich in der 3. Phase, die hauptsächlich durch die Diffusion des monomeren Styrols bedingt ist und in der sich Styrol an vorhandene Radikale anlagert. Der Absolutwert des Exponenten n_3 wird um so kleiner, d.h. die Härtung in der 3. Phase schreitet um so langsamer voran, je größer die Vernetzungsdichte ist.

Die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit bei hohen Vernetzungsdichten ist seit längerem bekannt. So ist z.B. in hochvernetztem Naturkautschuk der Zutritt von Sauerstoff stark behindert[2]. Abb. 6 zeigt Messungen der UR-Absorption in Schichten verschiedenen Abstands von der Probenoberfläche. Der Oxydationsprozeß erstreckt sich bei den gewählten Vernetzungsbedingungen auf eine 100 bis 150 μ dicke Oberflächenschicht. Bereits der 2. Dünnschnitt, der die Schicht in 135 bis 180 μ Abstand von der Probenoberfläche umfaßt, ent-

spricht bezüglich seines UR-Spektrums einer nicht oxydierten Probe. Die oxydierte Oberflächenschicht kann mit dem Mikrotom leicht geschlossen abgehoben werden; dies läßt auf eine relativ scharfe Grenze zwischen der oxydierten Oberflächenschicht und dem nicht oxydierten Kern der Probe schließen.

3. Physikalische Vernetzungsbindungen

a) Kettenverschlaufungen und Assoziationen

Während chemische Methoden im allgemeinen nur die hauptvalenzmäßigen Vernetzungen, und zwar unabhängig davon, ob es sich um inter- oder intramolekulare Vernetzungen handelt, zu messen gestatten, erfassen physikalische Methoden auch die physikalischen Vernetzungsbindungen, die auf Ordnungszuständen, wie Kettenverschlingungen, oder auf Nebenvalenzbindungen beruhen können. Ein gutes Beispiel für die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch Molekülverschlaufungen bzw. Molekülassoziationen ist das unpolare Polyisobutylen (Abb. 7). Auch hier fängt sich der Schubmodul nach einem steilen Abfall im Haupterweichungsbereich, bildet ein um so breiteres Plateau, je höher das Molekulargewicht ist, und fällt erst bei höheren Temperaturen zu sehr niederen Werten ab[8]. Die Molekulargewichte M_w betrugen etwa 1,1, 2,1 und 3,1 Millionen.

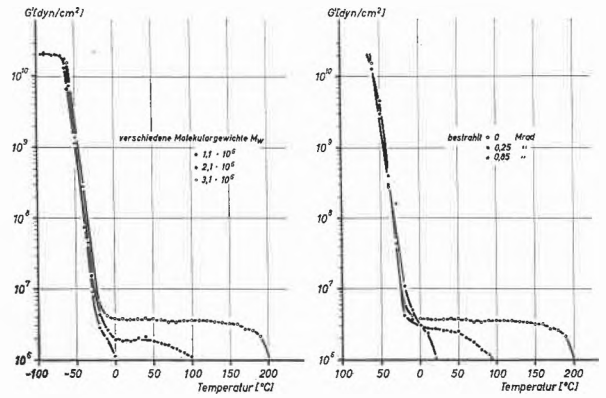


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von Polyisobutylen, links verschiedene Molekulargewichte, rechts Abbau des höchstmolekularen Polyisobutylens durch Bestrahlung

Die Bestrahlung von Polyisobutylen mit energiereichen Elektronen hat Hauptkettenbrüche und damit eine Verminderung des Molekulargewichtes zur Folge. Abb 7 rechts zeigt, daß die Hauptkettenbrüche bezüglich des gummielastischen Verhaltens die Wirkung der Kettenverschlingungen kompensieren. Man erkennt den der Quasivernetzung gegenläufigen Einfluß der Bestrahlung.

b) Aktive Füllstoffe

Der Einfluß aktiver Füllstoffe auf das gummielastische Verhalten von Hochpolymeren ist im einzelnen

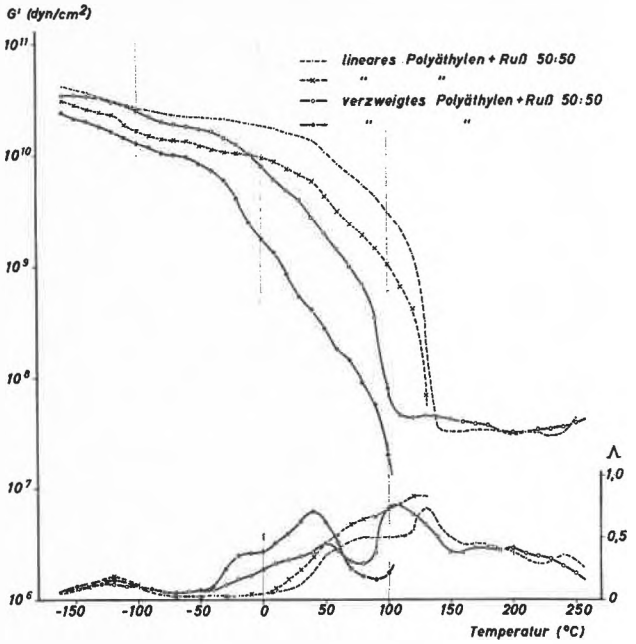


Abb. 8. Schubmodul G' von linearem und verzweigtem Polyäthylen ohne und mit Rußzusatz in Abhängigkeit von der Temperatur[16]

noch nicht geklärt[15]. Effektiv wirkt sich der Zusatz aktiver Füllstoffe wie eine Vernetzung aus. In Abb. 8 ist der Schubmodul G', bestimmt in Torsionsschwingungsmessungen, von linearem und verzweigtem Polyäthylen ohne Füllstoff und mit Zusatz von Ruß im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Die Mischungen mit 50% Ruß weisen im Gegensatz zu den ungefüllten Polyäthylenen auch oberhalb des Schmelzbereiches der kristallinen Anteile noch einen Zusammenhalt auf. Als Ursache dieses Verhaltens sind die Füllstoff- oder Verstärkerwirkung, die der Wechselwirkung der Füllstoffteilchen mit dem hochpolymeren Stoff zugeschrieben wird, der Volumeneffekt und die hauptvalenzmäßige C—C-Vernetzung auf Grund einer katalytischen Wirkung des Füllstoffes beim Mischen[17] zu diskutieren. Ein Gelgehalt der gefüllten Produkte um 50% spricht dafür, daß zumindest teilweise hauptvalenzmäßige Vernetzungen für das Verhalten oberhalb der Schmelztemperatur verantwortlich sind. Die relativ hohen Werte der mechanischen Dämpfung oberhalb der Schmelztemperatur zeigen, daß keine ideale Gummielastizität vorliegt, sondern daß bei der Schwingungsbeanspruchung noch Energie dissipiert wird.

c) Kristalline Bereiche und amorphe Blöcke

Bei partiell-kristallinen Hochpolymeren können die kristallinen Bereiche als Vernetzungsstellen wirken. Treloar[3] diskutierte bereits 1949 verzweigtes Polyäthylen als einen kristallinen Gummi, bei dem die kristallinen

[15] H. A. Flocke, *Kautschuk u. Gummi · Kunststoffe 18* (1965) 717.
[16] K. Schmieder, unveröffentlicht.
[17] F. Endter, Technische Berichte: Aus Forschung und Produktion, *Degussa-Festschrift* (1953), S. 274.

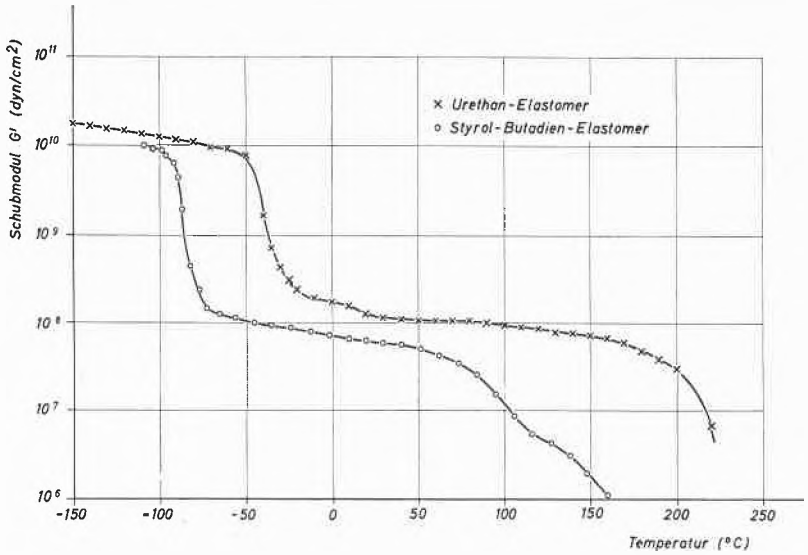


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von Urethan- und Styrol-Butadien-Elastomeren

Bereiche bei Raumtemperatur hauptvalenzmäßige Vernetzungen ersetzen. CHARCH und SHIVERS[18] beobachteten an Polyamiden, daß elastische Eigenschaften auftreten können, wenn die für die Kristallisation benötigten Amid-Wasserstoffbrücken teilweise durch Alkylgruppen ersetzt werden.

Abb. 9 zeigt Messungen von SCHMIEDER an einem Urethan-Elastomeren, bei dem weiche Blöcke aus einem Polyester über Harnstoffgruppierungen enthaltende Segmente verknüpft sind. Die regelmäßig längs der Polymerenkette wiederkehrenden Harnstoffgruppen bilden Wasserstoffbrücken, was zu kristallinen Molekülsegmenten, den sogenannten harten Blöcken, führt, deren starke Nebenvalenzkräfte physikalische Vernetzungsstellen darstellen. Die Glastemperatur der weichen amorphen Blöcke mit Molekulargewichten um 2000 liegt bei −40 °C, während die harten, kristallinen, niedermolekularen Segmente erst oberhalb 200 °C schmelzen. Die Produkte sind bekanntlich thermoplastisch verarbeitbar und in hochpolaren Lösungsmitteln, die selbst Wasserstoffbindungen auszubilden vermögen, auch löslich[19].

Abb. 9 gibt ferner Messungen des Schubmoduls an einem 68 Butadien / 32 Styrol - Blockkopolymeren der Struktur $S_xB_yS_x$ wieder, in dem sich durch die Unverträglichkeit der Komponenten amorphe Polystyrolbereiche bilden, die über eine amorphe Polybutadienphase miteinander verbunden sind[20]. Die Glastemperatur der Butadienphase mit etwa 14 % 1,2-, 51 % 1,4-*trans*- und 35 % 1,4-*cis*-Konfiguration liegt bei −90 °C. Bei höheren Temperaturen erhalten die Polystyrolblöcke in ähnlicher Weise wie die Kristallite in einem partiell-kristallinen Polymeren den Zusammenhalt.

Auch diese Art von physikalischer Vernetzung führt in einem bestimmten Temperaturbereich, nämlich zwischen den Glastemperaturen der beiden Komponenten, zu einer gummiähnlichen Elastizität. Die Produkte haben eine hohe Zugfestigkeit und lassen sich oberhalb der Glastemperatur des Polystyrols plastisch verarbeiten. Kopolymere mit der umgekehrten Blockstruktur $B_xS_yB_x$ sind wohl thermoplastisch und gummiähnlich, haben aber nur geringe Zugfestigkeit, weil die Polybutadien-Kettenenden entschlaufen und aneinander abgleiten können.

4. Zusammenfassung

Am Beispiel des mit Schwefel, Peroxyd und Strahlung vernetzten Naturkautschuks wird die Wirkung chemischer Vernetzungsbindungen auf die elastischen Eigenschaften und die Lage der Glastemperatur besprochen. Vernetzungen reduzieren die Kristallinität partiell kristalliner Hochpolymerer und erschweren die Diffusion niedermolekularer Verbindungen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei der Härtung von Polyesterharzen für den Härtungsablauf bestimmend.

Anstelle der Hauptvalenzvernetzungen können physikalische Vernetzungen auf Grund von Ordnungseffekten oder Nebenvalenzkräften treten. Kettenverschlaufungen, Molekülassoziationen, Füllstoffe, kristalline Bereiche und amorphe Blöcke wirken in begrenzten Temperaturbereichen als physikalische Vernetzungen. In allen diesen Fällen ist der Temperaturverlauf der dynamisch-mechanischen Moduln ein gutes Kriterium für entropieelastisches Verhalten.

Meinen Kollegen Dres. K. BERGMANN, K. DEMMLER und K. SCHMIEDER danke ich sehr für die Überlassung noch nicht publizierter Ergebnisse.

[18] H.W. CHARCH und J.C. SHIVERS, *Text. Res. J. 1959*, 536.
[19] Vgl. z.B. H. RINKE, *Chimia 16* (1962) 93.
[20] H. HENDUS, K.-H. ILLERS und E. ROPTE, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216–217* (1967 1.10)

Technologie vernetzender Kunststoffe*

Von Hans Batzer

Kunststoff-Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Summary

A survey discussing the development and the status of the technology of crosslinkable plastics is presented from a synthetic chemists point of view. Continuous or at least automatic procedures and processes are a necessary condition not only for thermoplastic resins, but also for thermosettings, if a product is to be commercially successful. Special attention is given to the physical properties of the monomers and to those properties which depend on the reaction type. The following processes are particularly discussed: trickle impregnation, powder coatings, filament winding and injection moulding. Construction details of some process machines and of apparatus that depend on the cure mechanism (crosslinking) of the endproduct formation are also presented.

Ein signifikantes Merkmal unserer Kulturepoche stellt die Erfassung des Parameters Zeit durch eine historische Betrachtungsweise und ein dadurch beeinflußtes Denken dar. Dabei ist es interessant, daß große Zeiträume durch den jeweils vorherrschenden Werkstoff abgegrenzt werden: So unterscheidet man eine Steinzeit, eine Bronze- und Eisenzeit. In der näheren Vergangenheit differenziert man dann weiter und benutzt andere Kriterien. Allen Zeitabschnitten gemeinsam war die Benützung natürlicher organischer Stoffe, wie Holz, Leder, Wolle, Knochen usw. Neu und in der Entstehungsgeschichte und Herstellungsmethode für unsere Zeit typisch sind die synthetischen organischen Substanzen, von denen die Kunststoffe der verschiedensten Art als Werkstoffe eine stetig steigende Bedeutung einnehmen. Sie ersetzen nicht nur zu einem gewissen Teil andere Materialien, sondern eröffnen durch ihre spezielle Verarbeitungstechnik und Entwicklung neue Möglichkeiten in Form und eigenschaftsbedingter Anwendung; hier sei besonders an den Einsatz in der Technik, wie Elektro- und Elektronikindustrie, Raketentechnik, Bausektor usw., gedacht.

Es ist naheliegend, daß die Maschinen zur Verarbeitung der neuartigen Werkstoffe sich zunächst an bestehende und bekannte Einrichtungen anlehnten, wie sie insbesondere aus der eisen- und metallverarbeitenden Industrie bekannt waren, dabei sollen die spanabhebenden Methoden, wie Drehen, Fräsen, Bohren, Sägen usw., außer Betracht gelassen werden. Der Schlaghammer der Schmiede, der bei der Eisen- und Stahlverarbeitung eine große Bedeutung besitzt, ließ sich für die Kunststoffverarbeitung nicht adaptieren, wohl aber die Walze, die zum folienziehenden Kalander für Thermoplaste wurde. Währenddem sie bei den Metallen nicht nur zur Herstellung von flächenförmigen Gebilden, sondern auch für Formkörper, Profile usw. zum Einsatz kommt, wird sie bei der Kunststoff-Fertigung praktisch nur für Folien und Filme verwendet. Am Beispiel der Herstellung nahtloser Rohre sieht man leicht, wie sehr die Eigenschaften des jeweiligen Materials im Zustand der Verarbeitung die Technologie beeinflussen: Hier ist es die Mannesmannsche Schrägwalze mit Kern, beim Kunststoff der Extruder mit Ringdüse. Der Extruder mit verschiedenen Düsen, eventuell mit anschließender mechanischer oder pneumatischer Expansion (Reckprozeß bzw. Blasverfahren), ist eine typische Maschine zur Verarbeitung der neuen Werkstoffe. Durch seine kontinuierliche Arbeitsweise kann er die Metallverarbeitung konkurrenzieren, was der Pressmethode für die Amino- und Phenoplaste nicht in dem Maße möglich war; hier wird die Diskontinuität noch durch die notwendige Rücksichtnahme auf die chemische Reaktion während des Verarbeitungsvorganges verstärkt – auf die Bedeutung dieses Faktors soll noch zurückgekommen werden. Extruder und Spritzgußmaschine waren jedoch bis vor kurzer Zeit für die Verarbeitung von Thermoplasten reserviert; gerade diese rationellen Methoden haben im Zeitalter der Massenproduktion und Lohndesintensivierung die wirtschaftliche Bedeutung thermoplastischer Kunststoffe im letzten Jahrzehnt mitbeeinflußt und lassen andererseits das langsame Wachstum der «alten» Kunststoffe, die sich während des Pressvorganges durch Polykondensation bilden, erklärlich erscheinen, so lange für diese Stoffe keine andere Verarbeitung gefunden wird. Dies betrifft nur die Herstellung von Formstoffen, denn das Laminieren und Beschichten wie alle anderen Methoden des Oberflächenschutzes lassen sich auch für thermohärtende, also vernetzende Stoffe kontinuierlich einrichten.

Wenn thermoplastische und vernetzende Stoffe nach einer ökonomisch vergleichbaren Methode verarbeitet werden können, so entscheiden nur Endeigenschaften und Preis, und es zeigt sich in diesen Fällen ganz eindeutig der Trend, vermehrt vernetzende Kunststoffe zu benutzen. Damit ergibt sich auch für den Konstrukteur von Verarbeitungsmaschinen die Notwendigkeit, sich mit dem Wesen vernetzender Kunststoffe und der Tatsache, daß außer den physikalischen Vorgängen auch chemische Prozesse mit ihren physikalischen Folgeerscheinungen auftreten, vertraut zu machen, um der Ökonomie durch Schaffung kontinuierlich arbeitender Maschinen entsprechen zu können.

Die Verarbeitungsverfahren werden durch die physikalischen, besonders die rheologischen Eigenschaften

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, Brunnen/Schweiz, 7./8. September 1967.

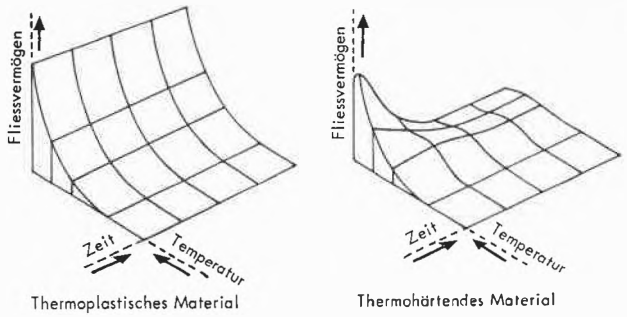


Abb. 1. Dreidimensionale Fließcharakteristiken von thermoplastischen und von thermohärtenden Stoffen (nach J. DELMONTE)

der Stoffe unter den Verarbeitungsbedingungen maßgeblich beeinflußt*. Die Abhängigkeit des Fließvermögens von Zeit und Temperatur wird für thermoplastische und thermohärtende Stoffe in Abb. 1[1] wiedergegeben. Es ist daraus klar ersichtlich, daß die rheologichen Eigenschaften bei Thermoplasten so lange eine Funktion der Temperatur sind, als diese nicht die chemische Struktur verändert (Zersetzungstemperatur). Bei den Duroplasten hingegen überlagern sich zwei entgegengesetzte Effekte. Einerseits bewirkt die Temperaturerhöhung eine Viskositätserniedrigung, andererseits wird die Härtung beschleunigt, was sich in einer Molekülvergrößerung (und damit Viskositätserhöhung) bis zur dreidimensionalen Vernetzung demonstriert. Die Vernetzung ist ein irreversibler Vorgang – wir wollen bei der Definition bleiben, die in einer Vernetzung eine Verknüpfung durch Hauptvalenzbildungen in der Art sieht, daß unlösliche und nicht unzersetzt schmelzbare, einaggregatige Stoffe entstehen[2] –, so daß der Zeit-Temperatur-Charakteristik insbesondere im Hinblick auf eine kontinuierliche oder wenigstens automatische Ausgestaltung des Verarbeitungsvorganges besondere Bedeutung zukommt. Die «Schrotprobleme» und die Verwertung von Verarbeitungsabfällen bei vernetzten Kunststoffen, insbesondere wenn sie nicht brennbar sind, stellen schwierige Fragen, die jedoch hier nicht erörtert werden sollen.

Die wichtigsten Methoden, nach denen heute thermohärtende Kunststoffe verarbeitet werden, faßt Tabelle 1 zusammen; eine Einteilung in drucklose Verfahren und solche mit Druck erscheint dabei sinnvoll. Von größerer Bedeutung für die Anwendung ist jedoch die ökonomisch entscheidende Frage, ob sich ein Verfahren kontinuierlich oder zum mindesten automatisch, d.h. arbeitsparend, einrichten läßt.

* Die Behandlung des Themas erfolgte im Hinblick des Zuhörerkreises vom chemischen Standpunkt aus.

[1] J. DELMONTE, *Modern Plastics 17* (März 1940) 50.

[2] In neueren Arbeiten wird verschiedentlich der Begriff der Vernetzung durch Hauptvalenzbindung mit anderen «vernetzend» wirkenden Systemen vermischt. Wir halten dies insbesondere bei technologischen Betrachtungen für eine Ursache von Verwirrungen und möchten daher im weiteren Text eine Vernetzung ausschließlich als eine Verbrückung durch Hauptvalenzbindung verstehen. Vgl. z.B. W. KERN, *Kunststoffe 57* (1967) 465.

Tabelle 1. Verfahren zur Verarbeitung vernetzender Kunststoffe

Verfahrensweise	Verarbeitungsmethode
A. *Drucklos*	
diskontinuierlich	Gießen Verschäumen Schleudern
teilweise diskontinuierlich	Laminieren a) Papierlaminate b) Glasfaserlaminate Prepregs
kontinuierlich möglich	Beschichten Oberflächenschutz Elektrophorese Pulverlackierung a) Wirbeln b) Flammspritzen c) elektrostatisch Tauchen Träufeln Filament Winding
B. *Unter Druck*	
diskontinierlich	Kleben Pressen
semikontinuierlich	Spritzpressen
automatisch einrichtbar	Spritzguß

Bei der Einzelbesprechung sollen nun einige Verfahren herausgegriffen werden, ohne mit der getroffenen Wahl sagen zu wollen, daß diesen Methoden gegenüber den anderen besondere Bedeutung zukommt. Immer muß das Verfahren

a) nach den Eigenschaften und dem Verhalten des zur Anwendung kommenden Kunstoffes und
b) nach der Form des herzustellenden Körpers ausgewählt werden.

Die diskontinuierlichen Verfahren können ihre Bedeutung immer dort behalten, wo Körper mit speziellen Eigenschaften benötigt werden und in der Eigenschaft/Preis-Relation die Größe über dem Bruchstrich dominiert. Über glasfaserverstärkte Kunststoffe, bei denen als Harzkomponenten thermohärtende Verbindungen, insbesondere Polyester- und Epoxidharze, im Vordergrund stehen, ihre Eigenschaften und Applikationen, wurde in letzter Zeit viel publiziert, und es wurden auch Monographien veröffentlicht[4]. Hier sollen das Träufeln, die Pulverlackierung, das Filament Winding und das Spritzpressen bzw. Spritzgießen als Beispiele herausgegriffen werden. Auf Details für den Spezialisten muß verzichtet werden, vielmehr soll an diesen Beispielen das Charakteristische der Verarbeitung eines thermohärtenden Kunststoffes erläutert werden.

Das Träufeln ist ein Verfahren, das für eine ganz spezielle Verwendung, nämlich für das Imprägnieren von

[3] Entnommen der Firmenschrift der CIBA Aktiengesellschaft, Basel. Anwendungsbeispiel für ®Araldit Nr. 21.

[4] Über eine Imprägnierung durch das Träufelverfahren: vgl. W. BENDEL, ETZ-B *15* (1963) 600; H. ADAM, *Kunststoffe 54* (1964) 490; K.-H. LUTZ, ETZ-B *18* (1966) 8.

Spulen von Elektromotoren, insbesondere Kleinmotoren, den Gieß- oder Tauchprozeß kombiniert und kontinuierlich ausgestaltet. Das Charakteristikum ist eine genaue Berücksichtigung der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der thermohärtenden Harzkombination, also des Verhältnisses von Imprägnierzeit zu Gelierzeit bei gegebener Temperatur.

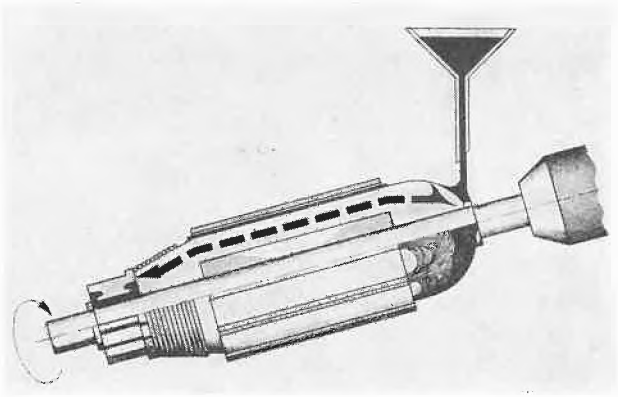


Abb. 2. Schematische Darstellung des Träufelns eines Rotors nach dem Einstromprinzip

Abb. 2 zeigt das Prinzip des Träufelvorganges an einem Rotor, Abb. 3 den analogen Imprägniervorgang an einem Stator[3]. Die Vorteile einer Imprägnierung mit Isolationsharzen ohne Verwendung von Lösungsmitteln sind offensichtlich. Da zunächst eine niedrige Viskosität, nach der Imprägnierung aber wegen der Beanspruchungen eines Elektromotors eine relativ hohe Wärmebeständigkeit benötigt wird, sind thermohärtende Harzkombinationen, wie Polyester oder Epoxidharze, besonders geeignet. Der Arbeitsablauf der Imprägnierung nach dem Träufelverfahren[4] setzt sich bei Verwendung von Epoxidharzen aus folgenden Operationen zusammen:

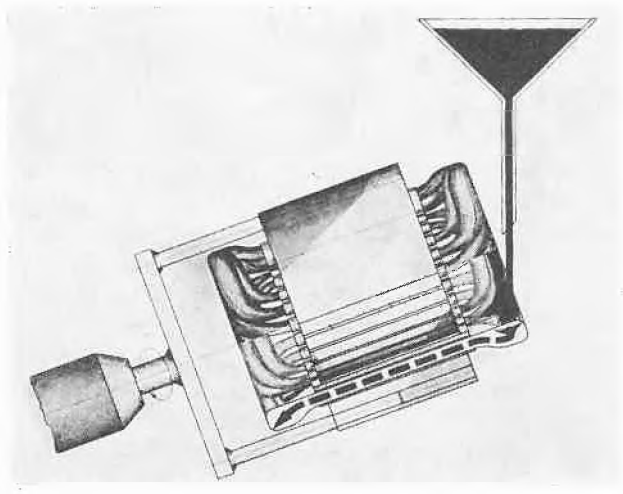


Abb. 3. Schematische Darstellung des Träufelns eines Stators nach dem Einstromprinzip

1. Die Wicklung wird auf 120 bis 130 °C aufgewärmt (dies geschieht in einem Ofen durch Infrarotstrahler oder durch Induktions- bzw. Widerstandserwärmung); dabei erfolgt auch eine mehr oder weniger gute Trocknung.
2. Die Wicklungen läßt man um 15 bis 35 °C geneigt mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 3 bis 5 m/min (15 bis 20 U/min) um die Längsachse rotieren. Dabei wird die Imprägnierharzmischung achsnahe auf das rotierende Werkstück aufgeträufelt (vgl. Abbildungen 2 und 3). Durch die erhöhte Temperatur wird das Gemisch dünnflüssig, so daß es die Leiterbündel lunkerfrei durchdringen und fehlerfrei isolieren kann.
3. Nach vollständiger Durchtränkung werden die Teile in waagrechter Stellung rotiert, bis die Imprägnierharzmasse geliert, wobei eine Wärmezufuhr je nach der Kombination des Harzes vorteilhaft ist.
4. Eine Nachhärtung bei erhöhten Tempraturen (bis 150 °C) verbessert die Eigenschaften, insbesondere die Wärmefestigkeit.

Eine kontinuierliche Anordnung der vier Vorgänge, in die sich das Verfahren gliedert (Vorwärmen, Imprägnieren, Gelieren, Aushärten), und der Operationen in den einzelnen Stufen ist möglich. Maschinen, die die Aufgabe erfüllen, sind auf dem Markt, sollen hier aber nicht besprochen werden.

Als zweite Methode soll das Aufbringen von Schichten für den Oberflächenschutz oder als Isolationsschicht insbesondere auf strukturierten Körpern unter Benutzung von Kunststoffpulvern etwas näher betrachtet werden. Die Oberflächenveredelung besteht grundsätzlich darin, daß man die Körper mit einer gleichmäßigen, porenfreien Schicht, meist einem Kunststoff-Film, umhüllt. Die Lackindustrie hat schon früh Kunststoffe, meist Thermoplaste oder Cellulosederivate, als Rohstoffe gewählt und sie als Lösungen appliziert, da für die bekannten Verarbeitungsmethoden nur flüssige Stoffe geeignet waren (die Schrumpffolie ist eine Verpackungsmöglichkeit, wird aber nicht zur Oberflächenvergütung eingesetzt). Die Notwendigkeit des Verdampfens der Lösungsmittel bringt die Beschränkung, nur in dünnen Schichten blasenfrei auftragen zu können. Negative Einflüsse auf die Unterlagen (z. B. Feuchtigkeit bei Eisen und Stahl) fallen dann weg, wenn es gelingt, Stoffe lösungsmittelfrei aufzubringen. Dies ist grundsätzlich möglich:

a) Wenn die Kunststoffe in flüssiger Form appliziert werden können. Das ist bei Thermoplasten nur bei erhöhten Temperaturen möglich, was eine genügende Wärmebeständigkeit bei der Erweichungstemperatur bedingt. Von den thermohärtenden Stoffen sind insbesondere solche Substanzen geeignet, die ohne Abspaltung von Molekülen den einaggregatigen Überzug bilden, also Kombinationen mit Epoxiden, Polyisocyanaten oder ungesättigten Polyesterharzen. Mit ihnen kann eine lösungsmittelfreie Beschichtung auch in dickeren Lagen erfolgen. Der anschließende

Vernetzungsprozeß bildet dann den wärmebeständigen Überzugsfilm, der unlöslich und meist korrosionsbeständig ist. Diese Methoden sollen nicht besprochen werden.

b) Wenn der Kunststoff in Pulverform appliziert werden kann. Diese Möglichkeit wurde durch die Erfindung des Wirbelsinterns erstmalig eröffnet und durch andere Verfahren weiter ausgebaut. Alle Verfahren sind für Thermo- und Duroplaste geeignet, so seien speziell PVC-Sorten, Cellulosemischester, Hochdruckpolyäthylen neben Polyamiden, insbesondere Rilsan, dem Polyamid der Aminoundekansäure, und chlorierte Polyäther genannt; von den härtenden Stoffen stehen Polyepoxide im Vordergrund.
Die Pulverlackierung umfaßt heute insbesondere folgende Verfahren:

1. Wirbelsintern[5]
2. Flammspritzen[6]
3. Elektrostatische Beschichtung[7]

1. Wirbelsintern

Durch eine geregelte und auf die Schwere der Körnchen abgestellte Gas-, meist Luftströmung werden im Wirbelbett die einzelnen Körnchen zum Schwimmen gebracht. In diesem Schwebezustand verhält sich das Pulver praktisch wie eine Flüssigkeit. Eingebrachte Formkörper werden umspült. Die zu beschichtenden Körper werden vorher über den Erweichungspunkt des zur Anwendung kommenden Kunststoffes erhitzt. Beim Eintauchen in das Wirbelbad schmilzt eine gleichmäßige Schicht Kunststoff an, wobei die Schichtdicke durch die Eintauchdauer und die Wärmekapazität, die Gleichmäßigkeit durch die Tatsache, daß Gas bzw. Luft und die Kunstoffpartikel schlechte Wärmeleiter sind, beeinflußt werden. Nach dem Herausnehmen verursacht die Restwärme oder ein Nachwärmen im Ofen durch Verschmelzen der Teilchen eine gleichmäßige Oberfläche bzw. zusätzlich den Härtungsvorgang. Wichtig ist, daß durch die hohe Viskosität, die beim Thermoplast durch das hohe Molekulargewicht erreicht wird und sich beim Duroplast durch die Härtungsreaktion ergibt, ein Abfließen vermieden wird und eine homogene Schicht resultiert. Der ganze Vorgang läßt sich leicht kontinuierlich gestalten, wie das der Firmenschrift von Knapsack-Griesheim entnommene Schema (Abb. 4) zeigt.

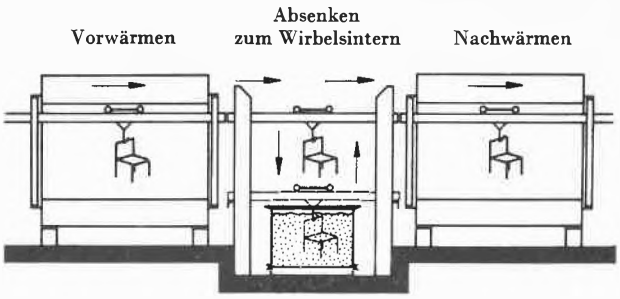


Abb. 4. Horizontalbeschichtungsanlage nach Knapsack-Griesheim (Wirbelsintern)

2. Das Flammspritzen

ist ein Verfahren, das auch zum Aufbringen von Metall- und Keramikoberflächen dient. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß der aufzubringende Stoff in Pulverform durch eine erhitzte Zone geblasen wird, in der die Teilchen schmelzen, bzw. zum mindesten auf Sintertemperatur gebracht werden. Diese Wärmezone kann technisch auf verschiedene Art erzeugt werden:

a) Gasflamme,
b) Plasmastrahl,
c) Explosionsenergie im Detonations- bzw. Explosionsspritzverfahren.

Es kommen Pulver von Metallen, anorganischen, keramischen Materialien und Kunststoffen, und zwar von Thermo- und Duroplasten, zur Anwendung. Die Werkstücke werden meist vorher aufgeheitz; eine Nacherwärmung dient zur Glättung der Oberfläche und gegebenenfalls zur Ausreaktion, wobei häufig die Flamme allein bei abgestellter Pulverzufuhr verwendet wird.

Die apparative Lösung besteht darin, daß das Pulver in einem Gasstrom und die die Flamme tragenden oder nährenden Gase in einem als Pistole bezeichneten Gerät gemischt und auf die zu behandelnde Oberfläche geschleudert werden. Bei Verwendung einer Gasflamme wird das Gasgemisch, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, getrennt zugeführt, gezündet und das aufgewirbelte Pulver durch die Flamme geblasen, wobei das Intervall zwischen Fließ- und Zersetzungstemperatur berücksichtigt werden muß. Beim Plasmabrenner wird ein neutrales Gas durch einen Flammenbogen gepreßt (die stiftförmige Kathode ist aus Wolfram, die Anode ist die wassergekühlte Wandung der Einschnürungsdüse), wobei das erhitzte beschleunigte Gas als hell leuchtender Plasmastrahl aus der Düse austritt. Die Fluggeschwindigkeit der Spritzpartikel im Plasmastrahl beträgt etwa 220 m/sec bei einer Temperatur des Trägergases von wahrscheinlich 8000 bis 10000 °C, bei einer mit Acetylen und Sauerstoff betriebenen Gaspistole mit 2600 °C maximaler Betriebstemperatur etwa 60 m/sec. Die Erwärmung und Beschleunigung der Partikel kann auch durch Verpuffung geeigneter Substanzen erzeugt werden; die erreichbaren Temperaturen sind vergleichsweise niedriger.

[5] DBP 933 019 Knapsack-Griesheim, E. GEMMER, Prior. 8. 5. 53. DBP 972 650 Knapsack-Griesheim, E. GEMMER, Prior. 12.12.54. Firmenschrift der Firma Knapsack-Griesheim, daraus auch Abb. 6. H. LANGENBACHER, *Galvanotechn. u. Oberflächenschutz 5* (1964) Heft 5 und 6.

[6] Verschiedene Zusammenfassungen von H. REININGER: Über Spritzgeräte, *Metalloberfläche 18* (1964) 46; über spritzbare Stoffe, *Metalloberfläche 18* (1964) 77.

[7] D. ALBRECHT, *Kunststoff-Berater 12* (1967) 196. R.V. JONES und R.L. REES, SPE-*Journal 23* (Juni 1967) 80. Firmenschriften der SAMES, Carmaux, Ransburg, CIBA usw.

3. Die elektrostatische Beschichtung

ist ein Verfahren zum Aufbringen von Schichten auf eine (auch kalte) Oberfläche, indem Pulver mit Hilfe eines elektrischen Feldes aufgetragen wird. Eine pulverisierte, elektrisch nicht leitende, trockene Substanz wird zerstäubt, mit Druckluft durch eine Düse geblasen und mittels hochgespanntem Gleichstrom (50 bis 150 kV) aufgeladen. Die geerdeten Teile (sie müssen aus leitendem Material sein), die in die Wirkungszone kommen, werden nun bepudert, wobei meist unabhängig von der Spritzrichtung eine gleichmäßige Belegung erfolgt; dies ist gegenüber dem Flammspritzen ein bedeutender Vorteil. Hat das Werkstück eine Temperatur über dem Erweichungs- oder Sinterpunkt des Materials, so können dicke Schichten aufgebracht werden. Bei kalten Körpern haftet das aufgestäubte Pulver um so besser an der Oberfläche, je höher der spezifische Widerstand des Materials des zu beschichtenden Körpers ist. Die Bepuderung bleibt mehrere Stunden haften; in dieser Zeit muß durch Erwärmen die Deckschichtbildung durch Zusammenfließen der Teilchen und bei Duroplasten zusätzlich die Härtungsreaktion erfolgen. (Das elektrostatische Aufbringen kann auch zur Bepuderung allein – etwa mit Talkum – verwendet werden.) Der Vorgang kann wie meistens auch das Flammspritzen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Anlagen entsprechend dem Wirbelsintern durchgeführt werden.

Formkörper aus Glasfaser-verstärkten Kunststoffen finden immer größeres Interesse, da ihre Materialeigenschaften Anwendungen erschlossen haben, die früher für Kunststoffe außer Betracht fielen. Die hohen Festigkeitswerte, insbesondere die Zugfestigkeit der Glasfaser längs der Faserachse, gibt bei entsprechender Anordnung der «Armierung» bemerkenswerte Daten:

	Spezifisches Gewicht g/cm³	Zugfestigkeit kg/mm²	Festigkeit / Gewicht cm × 10⁶
Stahl	7,8	200	2,5
Glasfaser-gewickelter Körper 80% Glas	2	100–120	5–6

Es ist also nicht weiter verwunderlich, daß man sich viel mit der Kombination Glasfaser und Kunststoff beschäftigt hat, wobei insbesondere die Anwendung von Duroplasten, wie Epoxidharzen und Polyestern, an Bedeutung gewonnen hat. Eine große Zahl von Monographien[8] und Detailpublikationen sind erschienen. Eine kontinuierlich ausgestaltbare Methode der Applikation, die durch entsprechende geometrische Anordnung der Glasfasern deren hohe Zugfestigkeit auszunutzen gestattet, ist das *Präzisions-Faden-Wickelverfahren* oder *Filament Winding*[9], das als neuartige Technik etwas näher betrachtet werden soll.

Unter dem Präzisions-Fadenwickelverfahren versteht man das Umwickeln eines Kerns mit vorgespannten, in Kunststoff getränkten Fäden oder Bändern, meist aus Glasfasern. Das Bedecken des Kerns wird nach einem geometrischen Muster in der Weise vorgenommen, daß die hohe Zugfestigkeit der Glasfasern, bezogen auf die Beanspruchung des hergestellten Hohlkörpers, voll ausgenutzt werden kann.

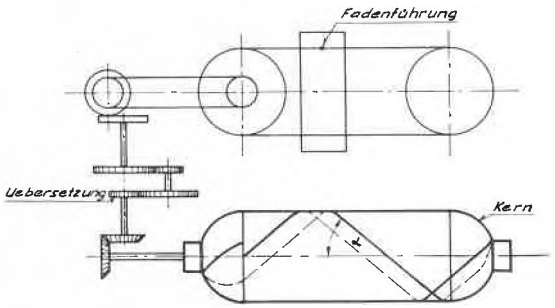


Abb. 5. Schraubenförmiges oder biaxiales Wickeln

Die einfachste Ausführung einer Wickelmaschine ermöglicht das Aufbringen durch schraubenförmiges oder biaxiales Wickeln, hierbei kann – wie aus Abb. 5 ersichtlich ist – mittels einer Übersetzung der Winkel α zwischen 15° und 90° variiert werden. Die Glasfäden werden nach einer Hin- und Herbewegung um einen Betrag, der der Bandbreite entspricht, verschoben; so kann der Kern vollständig überdeckt werden. Eine Laboratoriumsmaschine, die nach diesem Prinzip arbeitet, zeigt Abb. 6.

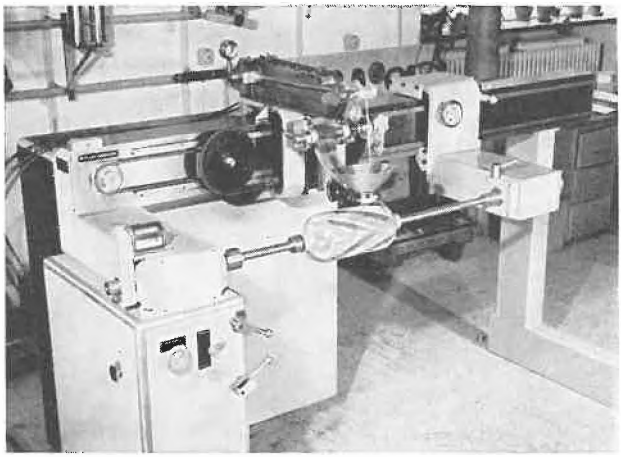


Abb. 6. Wickelmaschine Typ W-1 von McCLEAN-ANDERSON. Anwendungstechnisches Laboratorium des Departementes Kunststoffe der CIBA AG, Basel

[8] H. HAGEN, *Glasverstärkte Kunststoffe*, Verlag Springer, 1961; W. BEYER, *Glasverstärkte Kunststoffe*, Verlag Hanser, 1963; Vortragstexte der Jahrestagungen der Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe, *Kunststoffe 55* (1965) 3, *56* (1966) 818.

[9] D.V. ROSATO und C.S. GROVE, *Filament Winding*, New York/London/Sydney 1964; P. ZOLLER, *Techn. Rdsch. 1964*, Nr. 25, W. KUHN, *Kunststoffe 55* (1965) 375.

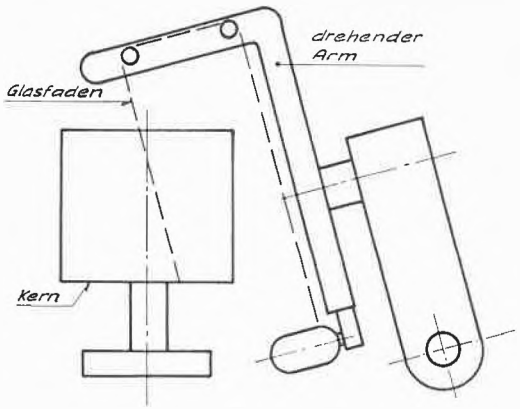


Abb. 7. Wickelmaschine mit rotierendem Arm

Ein anderes System ist das Wickeln von Pol zu Pol, das sehr kleine Wickelwinkel ermöglicht. Bei der Maschine mit rotierendem Arm, die schematisch in der Abb. 7 dargestellt wird, dreht sich der Kern langsam um seine Achse, während der Arm mit dem imprägnierten Faden um den Körper rotiert. Aus diesen Beispielen ist die Variationsmöglichkeit des Verfahrens ersichtlich, dessen Vorgang sich grundsätzlich in die fünf Operationen unterteilt:

1. Herstellen und Präparieren des Kernes.
2. Umwickeln des Kernes mit imprägnierten Fäden.
3. Gelieren und Aushärten der Harze.
4. Entformen des Wickelkörpers und eventuelle Bearbeitung.
5. Prüfen.

Außer dem Wickelvorgang ist die Frage nach der Herstellung und Präparierung des Kernes sehr interessant, da dadurch auch die Operation 4, das Entformen, betroffen wird. Feste Kerne werden bei der Rohrfabrikation und beim Bau von Konen benutzt und erlauben das kontinuierliche Ausgestalten der Fertigung. Zu den festen Formen zählen auch zusammensetzbare, z. B. aus Segmenten bestehende Kerne, die zum Teil aus raffiniert ausgeklügelten Leichtmetallkonstruktionen für sehr große Wickelkörper bestehen. Muß der Kern aus einem Hohlkörper mit kleiner Öffnung entfernt werden, so müssen lösliche oder verflüssigbare Kerne verwendet werden. Dafür eignen sich z. B. Salzmischungen, mit wasserlöslichen Bindern und Sand hergestellte Körper, aus Thermoplasten hergestellte Hohlkerne, die entweder innerhalb des Körpers verbleiben oder nach dem Aushärten ausgeschmolzen werden, eutektische Metall-Legierungen usw. Weitere brauchbare Kernmaterialien zu finden, ist eine lohnenswerte Aufgabe.

Wird von einem Gas- oder Flüssigkeitsdruckbehälter absolute Dichtigkeit verlangt, so ist die aus Glasfäden und dem als Bindemittel dienenden Kunststoff allein bestehende Hülle häufig nicht genügend. Es werden daher vor dem Wickeln Einlagen auf den Kern gebracht, die nach dem Entformen als Dichtungsmaterial im Hohlkörper verbleiben. Es werden hierfür meist Gummi- oder Thermoplastfolien vorgeschlagen, die nach den verschiedensten Methoden aufgebracht werden können. So werden bereits Druckkessel, Transport- und Druckbehälter nach dem Filament-Winding-Verfahren hergestellt.

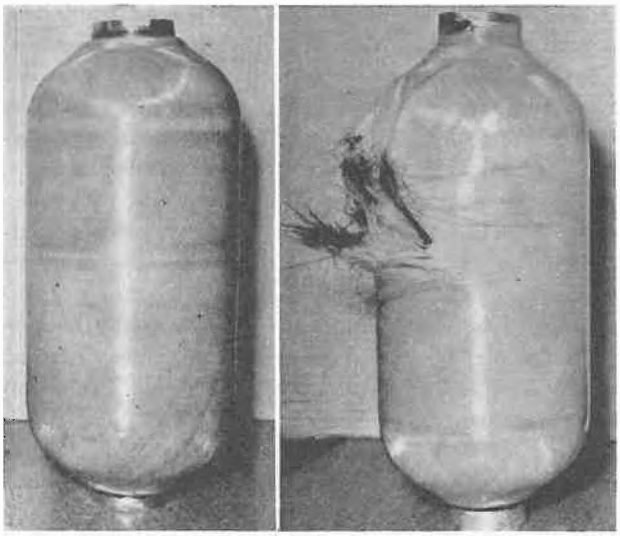


Abb. 8. Druckbehälter von 15 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke, alternierend gewickelt, rechts nach dem Bersten bei 250 atü

Abb. 8 zeigt einen Druckbehälter von 15 cm Durchmesser mit metallischen Verschlußteilen, welcher in je drei Lagen mit einem Winkel von 25° und 90° gewickelt wurde und im zylindrischen Teil eine Wandstärke von 3 mm besitzt. Bei 250 atü wurde er zum Bersten gebracht. Außer dem Behälterbau, der wegen seines günstigen Gewichts-Druckbeanspruchungs-Verhältnisses insbesondere für Spezialeinsätze, z. B. im Raketenbau, Anwendung findet, werden als bevorzugte Applikationen die Herstellung von Rohren insbesondere für Ölleitungen genannt – da diese Rohre nicht der Elektrokorrosion unterliegen – sowie für die Elektroindustrie; hier werden die guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Formkörper beim Bau von Isolatoren, Schaltergehäusen, Löschkammern usw. ausgenützt.

Zum Abschluß der Einzelbesprechung der speziellen Verfahren sei kurz auf das *Spritzgießen*[10] von Duroplasten eingegangen, das als besonders rationelle Arbeitsmethode neue Absatzgebiete für die thermohärtenden Kunststoffe zu erschließen beginnt. Die Spritzgußmaschine ist in den Konstruktionsmerkmalen für Thermo- und Duroplaste gleich. Wenn aber die Charakteristik des Fließverhaltens in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur für diese zwei Kunststofftypen (Abb. 1) betrachtet

[10] B. Bielfeldt, H. Hadeball, W. Lohmann, W. Schoenthaler und K. Niemann, *Kunststoffe 56* (1966) 177, 263, 346; B. Bielfeldt, *Plastverarbeiter 17* (1966) 541; D. R. Lipphardt, *Modern Plastics 44* (Juli 1967) 114; *Kunststoff-Berater 11* (1966) 26.

Tabelle 2. Eigenschaften von thermoplastischen und thermohärtenden Kunststoffen

Kunststoff	Dichte g/cm³	Schlagzähigkeit cm kg/cm² DIN 53453	Kerbschlagzähigkeit cm kg/cm² DIN 53453	*E*-Modul kg/cm² VSM 77111	Formbeständigkeit nach MARTENS °C DIN 53458
Polypropylen	0,906	ohne Bruch	etwa 5	12000– 13000	40
6,6-Polyamid	1,14		20–40	17000– 19000	55–60
Polycarbonat	1,20	ohne Bruch	> 20	22000– 25000	120
Melaminharz Melopas MD*	1,60	8–11	etwa 2	110000–140000	135
Harnstoffharz Cibanoid HSD*	1,60	9–12	etwa 1,8	100000–130000	110
Epoxidharz Araldit GL 128*	1,75	9–12	etwa 5	150000	125
Diallylisaphthalat-Preßmasse	etwa 1,8	6–7	3–4	etwa 170000	> 200

* Handelsprodukte der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

wird, so erkennt man, daß insbesondere im Hinblick auf die Irreversibilität des Härtungsvorganges speziell auf die Stelle in der Maschine geachtet werden muß, in der das Material verflüssigt wird und zur Injektion kommt: Ist es zu lange in dieser Zone, so beginnt die Härtung, es wird zu viskos oder blockiert die Schnecke, bei zu schnellem Durchsatz entsteht keine homogene Schmelze, was sich auf Qualität und Aussehen des Formteiles auswirkt. Eine genaue Temperatur-Zeit-Einstellung des Härtungsablaufes muß also vom Chemiker für den Stoff reproduzierbar erreicht und vom Konstrukteur berücksichtigt werden. Dies ist der heute zur Verfügung stehenden Regeltechnik durchaus mit der nötigen Differenzierbarkeit möglich, wenn der Chemiker die Reaktionskinetik seines Stoffes kennt und beherrscht. Von der Maschinenseite aus wurde der heikle Punkt, den Spritzzylinder so zu konstruieren, daß die Masse nicht vorzeitig aushärten kann, durch drei Maßnahmen angegangen:

1. Konstruktion einer Schnecke spezieller Geometrie.
2. Temperaturregulierung mit großer Temperaturkonstanz in den Segmenten (meist mittels Umlauftemperierung).
3. Regelung des Funktionsablaufes während des Zyklus auf 1/10 sec genau (meist elektronisch durch Digital-Timer).

Diesem Aufwand von der mechanischen Seite steht die Forderung zur Einhaltung enger Spezifikationen von der chemischen Seite gegenüber, die insbesondere bei schnellhärtenden Kombinationen nicht einfach realisierbar und reproduzierbar sind.

Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Eigenschaften von Formkörpern, welche aus Thermo- oder Duroplasten nach dem Spritzgußverfahren[11] hergestellt wurden. Der Vorteil des thermogehärteten Stoffes in der Formstabilität demonstriert sich im *E*-Modul. Die Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit sind beim einaggregatigen, vernetzten Kunststoff im allgemeinen besser als beim thermoplastischen. Eine Verwendung vernetzender Kunststoffe bzw. vernetzter Formkörper entspricht also dem allgemeinen Trend nach erhöhter Wärmebeständigkeit, besserer Maßhaltigkeit, geringem Schwund, hoher Chemikalienbeständigkeit und geringer Wasseraufnahme, wobei häufig die Klebefähigkeit und relativ gute elektrische Eigenschaften die Palette zum Vorteil ergänzen.

Zur Herstellung von vernetzten Stoffen bedient man sich aller Reaktionen, die zur Bildung von Makromolekülen geeignet sind, also der Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation. Zum Schluß sollen noch die Einflüsse der Chemie der härtenden Stoffe auf ihre Technologie behandelt werden.

Die Polymerisation kann zur Bildung vernetzter Stoffe nur dann eingesetzt werden, wenn mindestens di- oder polyfunktionelle Verbindungen mitverwendet werden, wobei deren zweite Funktionalität nicht von der gleichen Art sein darf wie die erste. So werden Monovinyl- oder Acrylverbindungen z. B. mit einer Epoxidgruppe, die nach dem Additionsmechanismus, oder mit einer Methylolgruppe, die durch Kondensation weiterreagieren kann, in Polymerisate eingebaut, die im Oberflächenschutz Anwendung finden. Beim Produzenten wird das Makromolekül durch Polymerisation der Doppelbindung aufgebaut, die zweite Funktionalität benutzt der Verbraucher, der mit ihrer Hilfe den vernetzten Stoff erhält, hier den lösungsmittel- und chemikalienbeständigen Überzug. Diese Kombinationen haben nur zur Herstellung flächenartiger Gebilde – also bei Körpern geringer Dicke – Anwendung gefunden. Eine Verwendung der Polymerisation allein zur Herstellung von vernetzten Körpern scheint bis heute keinen Eingang in die Technik gefunden zu haben, wohl aber die Anwendung von Lösungen linearer Polymerer im gleichen oder ähnlichen Monomeren (z. B. zur Herstellung von prothetischen Körpern nach dem Gießverfahren). Durch die Zumischung des Polymeren wird der Reaktionsschwund vermindert; dieser und die Exothermie des Reaktionsablaufes stehen einem Einsatz der Polymerisationsreaktion im besonderen für die in der Tabelle 1 genannten Verfahren entgegen. In den letzten zwanzig Jahren konnte nur eine Methode technisch erfolgreich entwickelt werden. Sie besteht in der Synthese ungesättig-

[11] Verarbeitet mit Spritzgußautomat Meiki-Bucher RJ-75 in der Anwendungstechnischen Abteilung der CIBA.

ter Polyester, die mehrmals im Molekül Malein- bzw. Fumarsäureestergruppen enthalten, die dann leicht mit anderen Monomeren eine Kopolymerisation eingehen und dadurch gestatten, die Vernetzungsdichte zu regulieren. Die ungesättigten Polyesterharze[12] sind nun technisch die bedeutungsvollsten, die mittels der Polymerisationsreaktion in den einaggregatigen Zustand übergeführt werden können. Der größte Teil der «Polyreaktionen» zum Aufbau des Moleküls wird dabei vor der Verarbeitung durchgeführt, so daß die Schrumpfung in noch erträglichem Maße bleibt und die Reaktion in der Art gesteuert werden kann, daß viele Verfahren der Tabelle 1 zur Anwendung kommen können. Von besonderer Bedeutung ist die Kombination der ungesättigten Polyesterharze mit Glasfasern, wo sie zusammen mit den Epoxidharzen die Einführung dieses neuen Werkstoffes in erster Linie ermöglichten. Sie werden aber u.a. auch als Laminier-, Gieß-, Tauch-, Träufel-, Wirbelsinter-, Filament-Winding-Harze sowie als Grundstoffe für Spritzguß- und Preßmassen genannt. Neben den erwähnten, durch die Polymerisation bedingten, unvermeidbaren Nachteilen bestehen auch große Vorteile, nämlich die Tatsache, daß die Reaktion ohne Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte, die entfernt werden müssen, abläuft. Solche Produkte gibt es hingegen bei der Polykondensation. Nach diesem Reaktionstyp werden die meisten klassischen Harze hergestellt, die u.a. als Laminierharze, Preßmassen und Klebstoffe in großen Mengen Verwendung finden; von spezieller Bedeutung sind die Methylolverbindungen der Phenole, des Harnstoffes und der Triazine. Das bei der Vernetzungsreaktion sich bildende Wasser stellt besondere Probleme für die Chemie und Technologie des Verfahrens. Ein Teil des Reaktionswassers läßt sich durch Vorreaktion entfernen; dann kann aber auch durch Auswahl des Füllstoffes und durch Einstellung des Verarbeitungsvorganges das Entstehen von Wassertropfen bzw. Dampfblasen weitgehend vermieden werden. Mit der Vergrößerung der Formteile bzw. der zu verklebenden Flächen bei undurchlässigem Material wachsen die Schwierigkeiten. Dies ergibt eine große Beschränkung in der Anwendung des Spritzgußverfahrens, wie sie bei Thermoplasten selbstverständlich nicht besteht. Der größte Vorteil dieser Verbindungsklasse liegt jedoch in ihrem relativ niedrigen Preis. Die neuen Verbindungen, wie die Polyimide, die Polybenzimidazole und die Polychinazolindione, die ebenfalls durch Polykondensation entstehen, verlangen wegen ihren hohen Schmelzpunkten eine eigene Technologie, die bisher ihre Anwendung auf den Oberflächenschutz bzw. auf die Isolierung beschränkte. Die Makromoleküle werden darüber hinaus meist linear ausgebildet, die Unlöslichkeit und thermische Beständigkeit sind durch die Konstitution der Grundbausteine bedingt.

[12] Grundlegende Patente: AP 2 195 362 (Prior. 21.5.36); AP 2 255 313 (Prior. 6.8.37) C. Ellis.

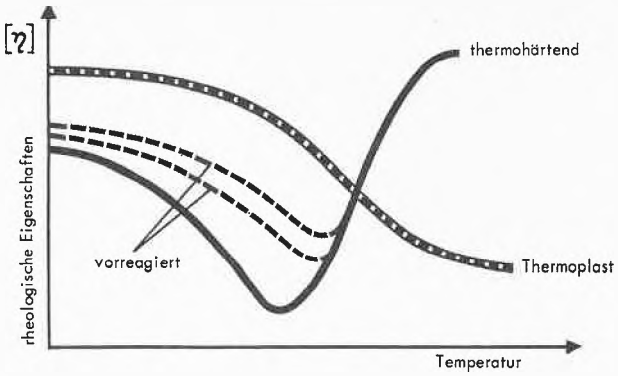


Abb. 9. Schematische Darstellung der Beziehung zwischen rheologischen Eigenschaften und Temperatur für thermohärtende und thermoplastische Kunststoffe

Die technologische Schwierigkeit des Einsatzes der Polyadditionsreaktion zur Herstellung vernetzter Formkörper liegt vor allem in der Exothermie der Reaktion. Der Vorteil, daß das ganze Verfahren praktisch nur mit geringer Dichteänderung verknüpft ist, wird durch die starken Wärme- und Abkühlungsdilatationen in Frage gestellt. Man hilft sich hier dadurch, daß man die Zahl der aktiven Gruppen durch Vorreaktionen herabsetzt, z.B. den Epoxygehalt von 8 auf 4 Epoxyäquivalente/kg reduziert. Wie die Fließcharakteristik der Abb. 1 zeigt, verschieben wir damit gewissermaßen den Parameter Zeit. Die Abb. 9 zeigt nochmals schematisch die rheologischen Eigenschaften von Thermo- und Duroplasten in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei der für Duroplaste wichtige Zeitfaktor als optimalisiert betrachtet wurde. Lassen wir eine Substanz, die mehr als eine additionsfähige Gruppe besitzt, mit einem Unterschuß des als Härter verwendeten Stoffes reagieren, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis und unter solchen Reaktionsbedingungen, daß ein immer noch schmelzbarer Stoff entsteht, so ergibt sich ein neues Zwischenprodukt, das mit diesem oder einem anderen Härter unter Bildung eines Formkörpers zur Ausreaktion gebracht werden kann. Seine entsprechenden rheologischen Eigenschaften sind ebenfalls in Abb. 9 schematisch wiedergegeben, wobei hier auf die bedeutungsvolle Frage, ob und unter welchen Bedingungen der ansteigende Ast der Kurve nach rechts oder links verschoben ist, nicht eingegangen werden soll. Experimentell läßt sich z.B. folgendes beobachten: Wird ein konventionelles Epoxidharz (Araldit CY 205) mit Hexahydrophthalsäure direkt ausgehärtet und in einem zweiten Versuch zunächst mit einem Teil des Anhydrides umgesetzt und mit dem Rest in einer zweiten Stufe ausgehärtet (die Reaktionszeiten und -temperaturen waren identisch), so zeigt das Produkt des ersten Versuchs eine höhere Umwandlungstemperatur und einen höheren Schubmodul im kautschukelastischen Bereich (Dämpfung praktisch null) als der vorreagierte Körper, was eindeutig auf eine niedrigere Vernetzungsdichte schlie-

Tabelle 3. Reaktionsabhängige Eigenschaften, die die Technologie beeinflussen

Eigenschaft	Reaktion zur Bildung des vernetzten Formkörpers Polymerisation	Polykondensation	Polyaddition
Flüchtige Reaktionsprodukte	nein	ja	nein
Schrumpfung	ja	ja	nein
Exothermie beim Reaktionsablauf	ja	nein	ja
Reaktionstemperatur	kalt und heiß	heiß	kalt und heiß
Einkomponentensystem	ja	ja	möglich im allgemeinen nein
Variationsmöglichkeit der Struktur	groß	klein	groß
Beispiele	ungesättigte Polyester	Methylolverbindungen Phenole, Harnstoff, Triazin	Epoxide Isocyanate

ßen läßt. Der zeitliche Ablauf und die Reaktionsführung als Ganzes haben also auf die technologisch wichtigen Eigenschaften einen großen Einfluß (im dargestellten Fall eine Verbreiterung des Temperaturbereiches im Anwendungsgebiet). Über experimentelle Ergebnisse und die sich daraus ergebenden Folgerungen über Reaktionen von Epoxiden mit verschiedenen Härtern und die Abhängigkeit der Eigenschaften der entstandenen Formkörper von der Geschichte wird demnächst ausführlicher berichtet werden. – Dieses ebenfalls sehr variations- und kombinationsfähige Vorgehen eröffnet weitere Möglichkeiten, das genannte zentrale Problem der Verarbeitung von vernetzenden Kunststoffen zu lösen, nämlich kontinuierliche Methoden zur Anwendung zu bringen.

Zusammenfassend kann man feststellen: Bei den thermoplastischen Kunststoffen werden die Methoden ihrer Verarbeitung lediglich durch ihre physikalischen Eigenschaften, speziell durch die Umstände des Überganges des einen Aggregatzustandes in den anderen, bedingt; hierin entsprechen sie den Metallen. Bei den thermohärtenden Stoffen spielen diese Parameter primär ebenfalls eine entscheidende Rolle, dann werden sie aber dominiert durch chemische Reaktionen, die während der Verarbeitung ausgelöst werden müssen, um Formkörper der gewünschten Endeigenschaften zu erhalten. Die drei genannten Reaktionstypen beeinflussen in verschiedener Art die für die Verarbeitungstechnik wichtigen Voraussetzungen, von denen die Tabelle 3 eine Auswahl wiedergibt. Soll also der vernetzende Kunststoff eine Renaissance erleben – und diese kann mit gutem Grunde erwartet werden –, so muß der Ingenieur, Konstrukteur und Regeltechniker seine differenziertesten Methoden mit den Arbeiten und Erkenntnissen der Chemiker kombinieren; dabei muß er nicht nur im engsten Rahmen typenkonforme Ausgangsharze herzustellen in der Lage sein, sondern auch die chemischen Vorgänge während des Fertigungsprozesses zum Formkörper beherrschen. Nur im Hinblick auf diese Tatsache war es vielleicht gestattet, einen synthetisch arbeitenden Chemiker mit einem Übersichtsreferat über Technologie vernetzender Kunststoffe zu beauftragen. Darüber hinaus steht beim Jubilar, zu dessen Ehren das Symposium abgehalten wurde, und bei einem Großteil der Hörer die Chemie im Vordergrund.

Zum Schluß möchte ich vielen Kollegen und Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. E. Forster, für kritische und anregende Gespräche meinen herzlichen Dank sagen.

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

Contribution to the study of the linkage between the peptide and sugar moieties in cow's $\varkappa$-casein*

Whole cow's $\varkappa$-casein is constituted by two genetic variants[1,2] each of which can be separated by chromatography on DEAE-cellulose or by electrophoresis in seven different fractions[3]. The observed heterogeneity of whole cow's $\varkappa$-casein is mainly due to variations in the quantitative sugar composition of the fractions: the peptide skeleton seems homogeneous with the exception of a few changes attributable to the genetic variants. The present investi-

* 18th Communication on caseins, received by the editor january 29, 1968. 17th Communication, see C. Alais, N. Kiger and P. Jollès, *J. Dairy Sci. 50* (1967) 1738.

[1] D.G. Schmidt, *Biochim. Biophys. Acta 90* (1964) 411.

[2] J.H. Woychik, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 16* (1964) 267.

[3] J. Pujolle, B. Ribadeau-Dumas, J. Garnier and R. Pion, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 25* (1966) 285.

gations were made with whole $\varkappa$-casein. Its sugar moiety is constituted by galactosamine (GalNH_2), galactose (Gal) and N-acetylneuraminic acid (NANA). Digestion experiments with neuraminidase (EC 3.2.1.18) have shown that NANA is in a terminal position[4,5]. Treatment of whole $\varkappa$-casein with the enzyme rennin (EC 3.4.4.3) gives rise to the formation of an insoluble para-$\varkappa$-casein part, almost free of sugars, and of a $\varkappa$-caseinoglycopeptide-part ($\varkappa$-CGP). This latter contains a fraction with a molecular weight of about 7.000–8.000, which does not dialyze, remains soluble in 12% trichloroacetic acid and contains almost all the sugars of whole $\varkappa$-casein; NANA is here again liberated by neuraminidase[4,5]. In a previous paper, JOLLÈS *et al.*[6] indicated that if NANA is situated in a terminal position, Gal (NH_2) occupies an internal one and seems to be linked to the peptide moiety. This note will give some new details on the nature of the peptide → sugar linkage in cow's $\varkappa$-CGP.

Whole cow's $\varkappa$-CGP was obtained according to the method of ALAIS and JOLLÈS[5]: it contained 3.3% Gal (NH_2), 4.3% Gal and 8.0% NANA, determined respectively according to the procedures of SCHULTZE *et al.*[7], RONDLE and MORGAN[8] and WARREN[9].

It is well known that O-glycosidic linkages to serine and threonine are alkali-sensitive[10]. Treatment with mild alkali causes cleavage of the glycosidic bond(s) by β-elimination which results in the formation of α,β-unsaturated α-amino acid residues (absorbancy increase at 241 mμ). Serine and/or threonine residues involved are degraded at the same rate as sugars are liberated[11].

On treatment of $\varkappa$-CGP with 0.5 N NaOH at 20° an increase of the absorbancy at 241 mμ in function of time was observed (Fig. 1). No increase occured in water.

The alkali-sensitive glycosidic linkages in certain glycoproteins differ widely in their degree of alkali lability. GOTTSCHALK[12] suggested recently a treatment at higher temperatures. The increase of the absorbancy at 241 mμ was determined again in modified conditions (0.1 N NaOH; 100°; very short times): it was faster and more important (Fig. 1).

Simultaneously it was possible to follow the appearance with time of phosphorous (Fig. 1) determined according to the method of FISKE and SUBARROW[13]. Around one residue per mole of $\varkappa$-CGP was liberated at 20° and at 100°.

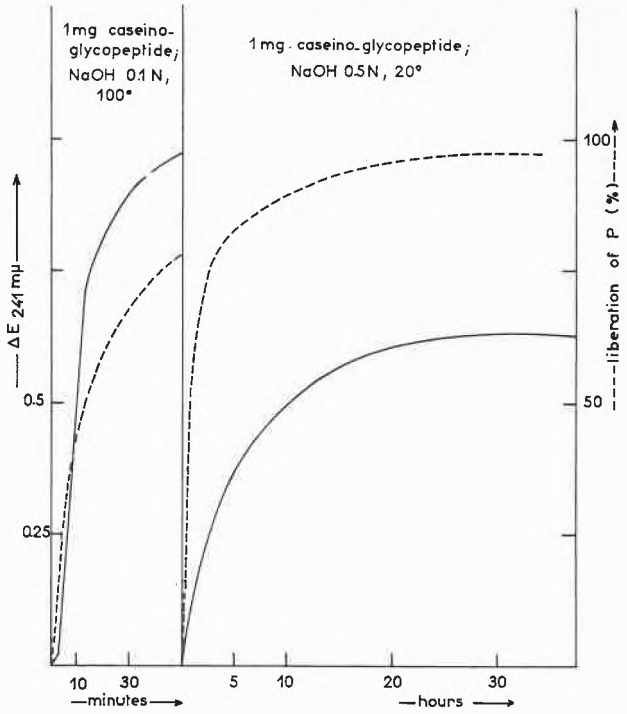


Figure 1. Change in absorbancy at 241 mμ with time when $\varkappa$-CGP (1 mg) was treated with 0.5 N NaOH (3 ml) at 20° or with 0.1 N NaOH (3 ml) at 100°, and appearance of P

On treatment of $\varkappa$-CGP with 0.5 N NaOH at 20° as well as with 0.1 N NaOH at 100° we observed a partial destruction of the threonine. A slight decrease of serine was observed only when $\varkappa$-CGP was treated at 100°.

We tried to obtain a short glycopeptide from whole $\varkappa$-casein or $\varkappa$-CGP in view to study more easily the linkage(s) between the peptide and sugar moieties. $\varkappa$-CGP was digested with neuraminidase, chymotrypsin (EC 3.4.4.5) and pronase-P (*Streptomyces griseus* protease); the enzymic digest was successively filtrated on Sephadex G-25 and Biogel P6 columns and finally chromatographed on Dowex 50 × 2. We obtained a short glycopeptide with the following composition (molar ratios): Thr (2), P-Ser (1), Glu (1), Pro (1), Gly (0.5), Gal (1), GalNH_2 (1), traces of Val and Ala. The molecular weight (M.W.) of the glycopeptide was however not determined up to now and it is possible that the real M.W. corresponds to twice the minimal M.W. The same glycopeptide was obtained from whole $\varkappa$-casein. In a recent paper, BAKER and HWANG[14] described also the purification of a glycopeptide from $\varkappa$-casein: it is however quite different from ours and has a M.W. of 11.000.

With our glycopeptide we observed in 0.5 N NaOH (20°; 48 hours) and in the presence of 0.3 N lithium borohydride[15] a partial destruction (around 50%) of threonine and nearly a total destruction of galactosamine (Table 1).

[4] P. JOLLÈS, C. ALAIS and J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 309.
[5] C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 315.
[6] P. JOLLÈS, C. ALAIS, A. ADAM, A. DELFOUR and J. JOLLÈS, *Chimia 18* (1964) 357.
[7] H. E. SCHULTZE, R. SCHMIDTBERGER and H. HAUPT, *Biochem. Z. 329* (1958) 490.
[8] C. J. RONDLE and W. T. J. MORGAN, *Biochem. J. 61* (1955) 586.
[9] L. WARREN, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1971.
[10] C. E. BALLOU, *Advances Carbohydr. Chem. 9* (1954) 59.
[11] A. NEUBERGER, A. GOTTSCHALK and R. D. MARSHALL, in *Glycoproteins* (Elsevier Publ. Co., Ed. A. GOTTSCHALK) *5* (1966) 282.
[12] A. S. BHARGAVA and A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta 148* (1967) 132.
[13] C. H. FISKE and Y. SUBARROW, *J. Biol. Chem. 66* (1925) 375.
[14] B. E. BAKER and P. C. HWANG, *J. Dairy Sci. 50* (1967) 1206.
[15] J. MONTREUIL, M. MONSIGNY and M. T. BUCHET, *C. R. Acad. Sci.* (Paris) *264* (1967) 2068.

Table 1. Amino acid composition (molar ratios after total hydrolysis) of a glycopeptide from $\varkappa$-casein and $\varkappa$-CGP obtained after 3 enzymic digestions and 3 chromatographies (see text), before and after alkali treatment

Amino Acid	Glycopeptide	Glycopeptide after alkali treatment and reduction
Thr	2.23	1.29
Ser	1.00	1.00
Glu	0.80	0.81
Pro	0.99	0.85
Gly	0.47	0.46
Ala	0.33	0.32
Val	0.26	0.18
Gal(NH_2)	1.30	0.21

The appearance of sugars characterized by paper chromatography and according to SCHULTZE *et al.*[7] was also followed with time when $\varkappa$-CGP was treated with 0.5 N HCl at 100°. Free Gal appeared already at the beginning of the treatment: however free Gal (NH_2) could only be characterized after one hour. These experiments indicate that Gal(NH_2) occupies an internal position.

Our results which will be published in detail elsewhere suggest the presence of an O-glycosidic linkage between threonine and galactosamine in $\varkappa$-CGP as well as in whole $\varkappa$-casein. They are in accordance with observations of MALPRESS who too demonstrated the presence of O-glycosidic linkages in human and cow caseinoglycomacropeptides[16].

Our chemical structure studies have already shown that the sugar moiety is not linked to the N-terminal octadecapeptide[17] nor to the described C-terminal sequence of $\varkappa$-CGP[18].

This communication constitutes a part of a thesis which will be submitted by one of the authors (A.-M. F.) in partial fulfillment of the requirements for the degree of «Doctorat ès Sciences» of the University of Paris.

A.-M. FIAT,* C. ALAIS** and P. JOLLÈS*

Laboratory of Biochemistry, Faculty of Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris*, and Dairy Department, Faculty of Sciences, Nancy (France)**

[16] F. H. MALPRESS and M. SEID-AKHAVAN, *Biochem. J. 101* (1966) 764.
[17] A. DELFOUR, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Chimia 20* (1966) 148.
[18] P. JOLLÈS, *Angew. Chem. Intern. Ed. 5* (1966) 558.

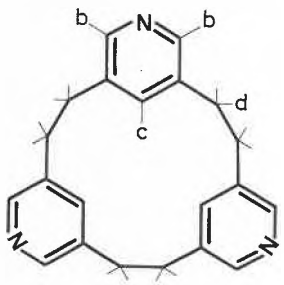
Zwei neue Ringsysteme der Pyridinophanreihe*

Summary

The chromatographic separation of the product resulting from the reaction of sodium and tetraphenylethylene on 3,5-di-chloromethyl-pyridine led to the isolation of [2.2.2] (3,5) pyridinophane (yield 4,2%) and [2.2.2.2] (3,5) pyridinophane (yield 1,5%). The structure of the new ring systems was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

Wir haben kürzlich über die Synthese von [2.2] (3,5)-Pyridinophan berichtet[1]. Die weitere chromatographische Auftrennung des bei der Einwirkung von Natrium auf 3,5-Di-chlormethyl-pyridin[2] (−75°, Tetrahydrofuran, Tetraphenyläthylen als Katalysator)[3] erhaltenen rohen Reaktionsproduktes führte nun zur Abtrennung der zwei größeren Ringsysteme, [2.2.2] (3,5) Pyridinophan und [2.2.2.2] (3,5) Pyridinophan in reiner Form.

Bei der chromatographischen Abtrennung der zwei neuen Verbindungen an einer Aloxsäule (Akt. II) werden vorerst Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan durch Eluieren mit Benzol entfernt. Nachfolgendes Eluieren mit reinem Methylenchlorid ergibt praktisch reines [2.2] (3,5) Pyridinophan. Durch Zusatz von 1% Methanol zum Eluiermittel können dann [2.2.2] (3,5) Pyridinophan (Ausbeute 4,2 %, Smp. 259–260°) und [2.2.2.2]-(3,5) Pyridinophan (Ausbeute 1,5 %, Smp. 277–278°) isoliert werden. Beide Verbindungen kristallisieren aus Hexan/Methylenchlorid in schwach gelben Nädelchen, können aber durch Sublimation im Hochvakuum in farbloser Form erhalten werden.

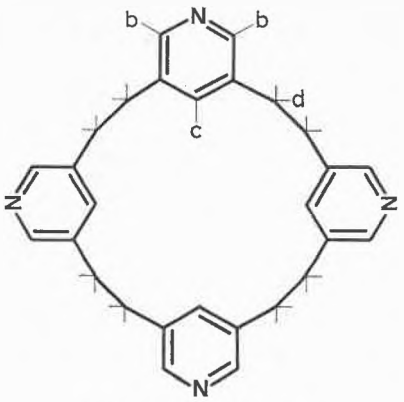


[2.2.2] (3,5) Pyridinophan

Die angenommenen Strukturen werden durch Elementaranalyse (ber. für $C_{21}H_{21}N_3$ C 79,96 H 6,71 N 13,32 %; gef. C 79,98 H 6,79 N 13,29 % und für $C_{28}H_{28}N_4$ ber. C 79,96 H 6,71 N 13,32 %; gef. C 79,95 H 6,89 N 13,30 %), NMR-Spektrum und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekül-Ionen bei m/e 315 und 420) bestätigt.

* Eingegangen am 31. Januar 1968.

[1] W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia 21* (1967) 509. Die Ausbeute an [2.2] (3,5) Pyridinophan konnte inzwischen durch Variation der Versuchsbedingungen auf 5% gesteigert werden. Die Verbindung schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 263–265° (Kofler-Block).
[2] KYOSUKE TSUDA *et al.*, *Pharm. Bull.* (Japan) *1* (1953) 144.
[3] Vgl. dazu auch E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber. 90* (1957) 543.



[2.2.2.2] (3,5) Pyridinophan

In der [2.2. ...] Metacyclophanreihe bildeten gewisse physikalische Eigenschaften, wie die Schmelzpunkte, die Kernresonanz- und die Massenspektren einen wesentlichen Beitrag zur Sicherung der Struktur dieser Ringsysteme[4]. Bei den [2.2. ...] (3,5) Pyridinophanen zeigen sich nun bei Vergrößerung des zyklischen Systems ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie in der Metacyclophanreihe. Trotzdem erst ein Glied mit ungerader Zahl Lutidineinheiten bekannt ist, darf vermutet werden, daß auch in dieser Reihe die Schmelzpunkte der ungeradzahligen Glieder ganz allgemein tiefer liegen als diejenigen der unmittelbar benachbarten geradzahligen. Entgegen der in der Metacyclophanreihe geltenden Regel scheinen aber die Schmelzpunkte der geradzahligen Pyridinophane mit fortschreitender Ringgröße anzusteigen[5]. Eine Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeiten und die Begründung ihrer Ursachen wird erst aufgrund des in Aussicht stehenden, erweiterten experimentellen Tatsachenmaterials möglich sein.

Die NMR-Spektren (vgl. Tabelle 1) der zwei neuen Ringsysteme sind denjenigen der entsprechenden Metacyclophane sehr ähnlich. Die aliphatisch gebundenen *d*-Protonen, welche im [2.2] (3,5) Pyridinophan als AA'BB'-Spektrum erscheinen, geben im [2.2.2]- und [2.2.2.2] (3,5) Pyridinophan Anlaß zur Ausbildung eines Singletts (nicht fixierte, drehbare C—C-Bindung). Der sehr ausgeprägte Abschirmungseffekt auf die *c*-Protonen in [2.2] (3,5) Pyridinophan nimmt mit zunehmender Ringgröße ab. Die Verschiebung der H_c-Signale nach höherem Feld ist bei den zwei neuen Ringsystemen aber noch deutlich nachweisbar.

In den Massenspektren der Pyridinophane beobachten wir neben dem intensiven Molekül-Ionen-Peak (M^+) auch die Massen der doppelt positiv geladenen Ionen (M^{++}). Die relative Intensität der M^{++}-Ionen-Peaks nimmt aber mit zunehmender Ringgröße sehr stark ab.

[4] K. Burri und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1978.
[5] Vgl. dazu Zit.[4], S. 1981–2.

Tabelle 1. Protonenresonanzsignale von [2.2. ...] (3,5) Pyrdinophanen; Spektren aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p.p.m.)

	H_b	H_c	H_d
[2.2]-	8,38	4,51	3,22/2.18*
[2.2.2]-	8,24	6,39	2,83**
[2.2.2.2]-	8,04	6,69	2,77**

* AA'BB'-Spektrum.
** Singlett.
H_b und H_c bilden bei allen drei Ringsystemen ein A_2X-Spektrum.

Durch Abspaltung von Äthylen entsteht aus [2.2] (3,5)-Pyridinophan ein Fragment-Ion (M-28 [C_2H_4]) mit überraschend großer Intensität. Diese Fragmentierung kann, allerdings in wesentlich geringerem Maße, auch bei den höheren Pyridinophanen beobachtet werden (vgl. Tabelle 2). Der früher vorgeschlagene Fragmentierungsmechanismus[4] scheint auch in der [2.2. ...] (3,5) Pyridinophanreihe Gültigkeit zu haben. Charakteristische Fragment-Ionen treten in Dreiergruppen bei den Massenzahlen M-(92 + n. 105), M-(106 + n. 105) und M-(120 + n. 105) auf. Der mittlere Peak der Dreiergruppe mit der Masse M-(106 + n. 105) ist stets am intensivsten. Einem solchen Zerfall sollte eine intramolekulare H-Umlagerung vorausgehen. Besonders die in den Spektren aller drei Pyridinophane nachweisbaren Fragment-Ionen der Masse M-15 ($^{\cdot}CH_3$) deuten tatsächlich in dieser Richtung.

Tabelle 2. Relative Intensitäten (bezogen auf M^+) charakteristischer Fragment-Ionen der [2.2. ...] (3,5) Pyridinophane

Fragment-Ion	n	[2.2]-	[2.2.2]-	[2.2.2.2]-
M-28 (C_2H_4)		182 (105%!)	287 (3,3%)	392 (0,5%)
M-(92 + n. 105)	0	118 (2,9%)	223 (5,6%)	328 (0,4%)
	1		118 (18%)	223 (?%)
	2			118 (2,3%)
M-(106 + n. 105)	0	104 (33%)	209 (37%)	314 (1,9%)
	1		104 (28%)	209 (2,1%)
	2			104 (3,7%)
M-(120 + n. 105)	0	90 (2,9%)	195 (6,5%)	300 (< 0,4%)
	1		90 (3,3%)	195 (0,6%)
	2			90 (1%)

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

Selektive Ring-Verknüpfung in kondensierten Polyazaheterozyklen mittels Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie Synthesen einiger neuer Azasteroide*

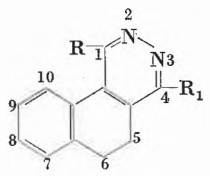
Summary

Selective orientation of some fused rings by means of azidoazomethine-tetrazole equilibrium has been used for the preparation of some steroid-like polyazaheterocycles.

Von Azasteroiden, die einen Pyridazin-Ring enthalten, wurden erst neulich einige Verbindungen beschrieben[1–5]. In dieser Mitteilung berichten wir über einige bisher noch unbekannte Azasteroide mit Pyridazin als Ring C des Steroidskelettes.

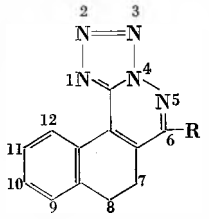
Als Ausgangsstoff diente 1,4-Dichlor-5,6-dihydrobenzo[f]phthalazin (1a)[6], das mit nukleophilen Reagenzien zuerst selektiv das 1-Chloratom austauscht. Unter verschiedenen Verbindungen wurde so auch die entsprechende Hydrazino-Verbindung (1b) zugänglich, und diese, in üblicher Weise nitrosiert, ergab 6-Chlor-7,8-dihydrobenzo[h]tetrazolo[5,1a]phthalazin (2a). Nach Austausch des restlichen Chloratoms gegen die Hydrazino-Gruppe zu (2b) und nachfolgender Nitrosierung wurde jedoch nicht die erwartete *bis*-Tetrazolo-Verbindung erhalten, sondern die entsprechende 6-Azido-Verbindung (2c) (im IR-Spektrum [Nujol] eine starke Absorption bei 2128 cm^{-1}, charakteristisch für die Azid-Gruppe[7,8]). Dieselbe Verbindung wurde auch entweder aus (1a) oder aus (2a) nach der Behandlung mit NaN_3 erhalten. Die Entscheidung über die Stellung der Azid-Gruppe bzw. über die Angliederung des Tetrazolringes wie für Verbindungen des Typs (4) oder wie vorgeschlagen für (2), wurde auf Grund der NMR-Spektra und einiger weiterer Umwandlungen getroffen.

Eine Destabilisierung des ankondensierten Tetrazolringes ist bei Azaheterozyklen in manchen Fällen bekannt, und die resultierende Azidoazomethin-Tetrazol-Tautomerie wurde bei einigen einfacheren Systemen eingehend untersucht[9–11]. Unsere Versuche zeigen, daß auch



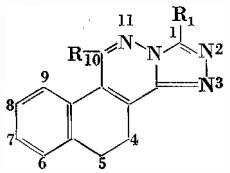
(1)

a) R = R_1 = Cl; Fp. 124–126°
b) R = $NHNH_2$, R_1 = Cl; = Fp. 175–178°
c) R = H, R_1 = Cl; Fp. 118–119°
d) R = H, R_1 = $NHNH_2$; Fp. 253–254° (Dihydrochlorid)



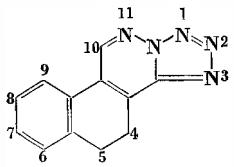
(2)

a) R = Cl; Fp. 162–165°
b) R = $NHNH_2$; Fp. 265–268°
c) R = N_3; Fp. 192–195°



(3)

a) R = N_3, R_1 = NH_2; Fp. 255–256° (Zers.)
b) R = N_3, R_1 = H; Fp. 220–222° (Zers.)
c) R = R_1 = NH_2; Fp. über 325°
d) R = NH_2, R_1 = H; Fp. über 320°
e) R = R_1 = H; Fp. 220–222°



(4)

Fp. 236–238°

ein ankondensierter Triazolring denselben Effekt ausüben kann wie ein ankondensierter Tetrazolring, wobei die Umwandlung eines zweiten ankondensierten Tetrazolringes in die Azidgruppe auftritt. So wurden aus (2b) mit Bromcyan oder Diäthoxyessigsäuremethylester-Verbindungen (3a) und (3b) erhalten. In den IR-Spektren kann man das Vorliegen der Azidgruppe gut erkennen.

Durch Behandlung mit H_2S konnte die endgültige Elimination des Fünfringes durch Überführung in die Aminogruppe erreicht werden. So wurden die Verbindungen des Azasteroid-Typus, 4,5-Dihydrobenzo[f]-s-triazolo-[3,4-a]phthalazin, (3c) und (3d), erhalten.

Zur Darstellung des Tetrazolo-Analogen (4) (4,5-Dihydrobenzo[f]tetrazolo[5,1-a]phthalazin) aus (1b) erwiesen sich folgende Reaktionswege als gangbar. Elimination der Hydrazino-Gruppe mittels Kupfersulfat und Behandlung des entstandenen (1c) mit NaN_3 ergab (4), das anderseits auch aus (1d) durch Nitrosierung erhalten wurde.

Die Konstitution obiger Verbindungen konnte vor allem mit Hilfe der NMR-Spektren sichergestellt werden.

* Eingegangen am 3. Februar 1968.

[1] M. Tomoeda, R. Kikuchi und M. Urata, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) *13* (1965) 517.
[2] M. Tomoeda und J. Yoshizawa, *Tetrahedron Letters 1967*, 975.
[3] K. Schubert und K.H. Böhme, *Chem. Ber. 93* (1960) 1884.
[4] A. van der Gen, W.A. Zunnebeld, U.K. Pandit und H.O. Huisman, *Tetrahedron 21* (1965) 3651.
[5] F.L. Weisenborn, D.C. Remy und T.L. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 552.
[6] J. Dreiseitel und A. Kocwa, *Dissertationes Pharm. 11* (1959) 157; *Chem. Abstr. 54* (1960) 4593.
[7] L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1960, S. 273.
[8] K. Nakanishi; *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco 1964.
[9] C. Temple, C.L. Kussner und J.A. Montgomery, *J. Org. Chem. 31* (1966) 2210. Enthält weitere Referenzen.
[10] G.A. Reynolds, J.A. Van Allan und J.F. Tinker, *J. Org. Chem. 24* (1959) 1205.
[11] B. Stanovnik und M. Tišler, *Tetrahedron 23* (1967) 387.

Beträchtliche Abschirmungseffekte bei sterisch behinderten Protonen in polykondensierten Aza- oder Thia-Heteroaromaten mit angularer Anordnung sind bekannt[12–14]. Ähnliche Beobachtungen (ohne Berücksichtigung von Ringstrom- und Anisotropieeffekten) machten wir bei Verbindungen vom Typ (1). Hier wurden chemische Verschiebungen für Protonen H_{10} (1a: Multiplett, $\tau = 1{,}70$; 1b: Multiplett, $\tau = 1{,}53$) bei niedrigerer Feldstärke als für H_{10} in der sterisch nicht behinderten Verbindung (1c) (Multiplett, $\tau = 2{,}25$) beobachtet. Denselben Effekt kann man beim Imidazo-Analogen vom Typ (2)[15], wo H_{12} des 6-Chlor-7,8-dihydrobenz[h]imidazo[2,1-a]-phthalazins bei $\tau = 0{,}72$ (Multiplett) erscheint, beobachten. Bei der Azido-Tetrazol-Verbindung (2c) war eine solche Unterscheidung nicht möglich, da die Protonen H_9, H_{10}, H_{11} und H_{12} ein nicht aufgelöstes Multiplett ergeben. Bei dem Azasteroid (3e) ist eine Abschirmung für H_9 (Multiplett, $\tau = 2{,}22$) kaum bemerkbar, und die Protonen der $-CH_2CH_2$-Gruppe ergeben ein Multiplett beim $\tau = 6{,}73$, das typisch ist für ein AA'BB'-System.

Elementaranalysen liegen für sämtliche neuen Verbindungen vor. Die NMR-Spektren wurden mit gesättigten Lösungen in $CDCl_3$ oder CF_3COOH aufgenommen (innerer Standard: TMS).

B. Stanovnik und M. Tišler

Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

[12] R.H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard und D. Bogaert-Verhoogen, *Tetrahedron Suppl. 8* (1966) 1. Teil, S. 181.
[13] W.W. Paudler und T.J. Kress, *J. Org. Chem. 32* (1967) 2616.
[14] T.E. Young und C.J. Ohnmacht, *J. Org. Chem. 32* (1967) 1558.
[15] Dargestellt aus (1, $R = NH_2$, $R_1 = Cl$) und Bromacetaldehyd nach dem schon früher veröffentlichten Verfahren[11].

Ein carbozyklisches System mit 50 Ringgliedern* [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

Summary

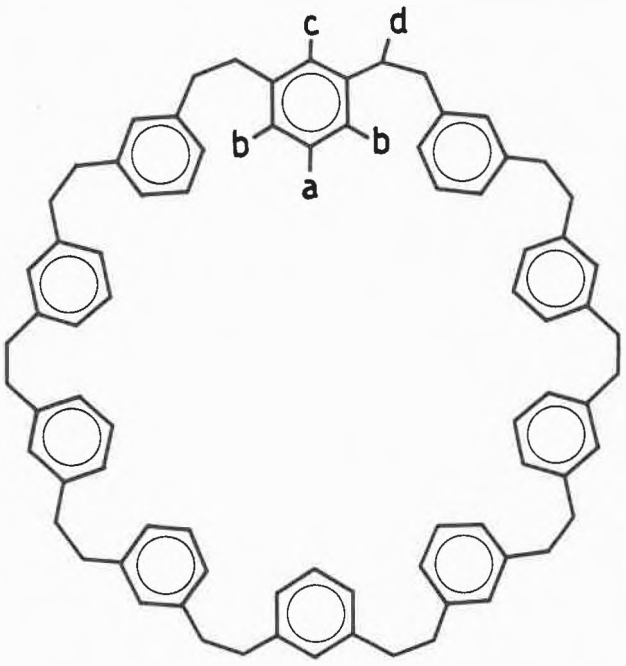
A further ring system, [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] metacyclophane was isolated in pure state by chromatographic separation from the crude reaction product of a Wurtz reaction with α,α'-dibromo-*m*-xylene. The structure of the new system was confirmed by NMR and mass spectra.

Es wurde in früheren Arbeiten[1] gezeigt, daß die Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-*m*-xylol nach der Variante von Mueller und Roescheisen[2] nahezu 90% ringförmige Verbindungen liefert. Der Gehalt des Rohproduktes an [2.2. ...] Metacyclophanen nimmt mit zunehmender Ringgröße stark ab. Beim 40-gliedrigen Octameren[3] konnten nur noch 0,5% der reinen Verbindung isoliert werden. Es war also zu erwarten, daß die Gewinnung noch größerer Ringe wegen den sich zusehends verkleinernden Ausbeuten mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Die Kenntnis dieser großen Ringe erschien uns aber sehr wertvoll, vor allem zur Bestätigung und Festigung der in der [2.2. ...] Metacyclophanreihe aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten[4].

Wir haben nun gefunden, daß bei einer Verfeinerung des chromatographischen Verfahrens auch größere Ringsysteme mit Molekulargewichten über 1000 in reiner Form isolierbar sind. Hier soll über die Gewinnung von Deca-*m*-xylylen ([2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan) und seine Eigenschaften berichtet werden.

* Eingegangen am 20. Februar 1968.
[1] K. Burri und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1980.
[2] E. Mueller und G. Roescheisen, *Chem. Ber. 90* (1957) 543.
[3] W. Jenny und K. Burri, *Chimia 21* (1967) 472.
[4] Vgl. Zit.[1], S. 1978–93.

Nach der früher beschriebenen Isolierung des Octameren[3,4] wird durch Eluieren mit *n*-Hexan/Äthylacetat (100:1) das Decamere in Form eines weißen Pulvers mit 0,3% Ausbeute erhalten. Die neue Verbindung kristallisiert aus *n*-Hexan in kleinen Drusen, welche aus feinen Prismen bestehen und bei 98–100 °C schmelzen. Nach dreimaliger Kristallisation aus *n*-Hexan enthalten die



[2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

Präparate immer noch geringe Mengen des linearen Octameren, welches dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, Die endgültige Reinigung gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie, wobei mit Benzol/Hexan (1:2) eluiert wurde.

Das Decamere schmilzt fast bei der gleichen Temperatur wie das Octamere. Es ist wahrscheinlich, daß auch dem C_{50}-Ring – besonders im Kristallgitter – eine mehr raumerfüllende, gestreckte Konformation zukommt[5].

Einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung mußte die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung liefern. Diese Analyse sollte vor allem eine eindeutige Antwort auf die Frage geben, ob es sich bei dem vorliegenden Produkt um das Ringsystem $C_{80}H_{80}$ (M = 1040) oder die offenkettige lineare Verbindung $C_{80}H_{82}$ (M = 1042) handelt. Das Spektrum wurde auf einem doppelfokussierenden Massenspektrographen CEC 21/110 B aufgenommen und lieferte einen intensiven Molekel-Ionenpeak (M^+) mit der Masse 1040. Diese Spitze konnte durch Vergleich mit Perfluoralkan sicher identifiziert werden. Das isotope Ion (^{13}C) erreicht bei diesem Kohlenwasserstoff nahezu 90% von M^+. Die kürzlich ausführlich beschriebene, gesetzmäßige Fragmentierung der [2.2. ...] Metacyclophane[4] kommt im Massenspektrum des Decameren besonders auffallend zum Ausdruck. Im Massenbereich unterhalb dem Molekel-Ion treten Fragment-Ionen in deutlichen Dreiergruppen bei den Massenzahlen M-(91 + n. 104), M-(105 + n. 104) und M-(119 + n. 104) auf, wobei das mittlere Ion der Dreiergruppe mit der Masse M-(105 + n. 104) stets am intensivsten ist (vgl. Tabelle 1).

Das NMR-Spektrum des neuen Ringsystems zeigt für die chemischen Verschiebungen (in $CDCl_3$) die erwarteten Werte. Es ähnelt sehr stark demjenigen des Octameren (vgl. Tabelle 2). Die Signale der aromatisch gebundenen Protonen (H_a, H_b, H_c) können als AB_2C-Spektrum analysiert werden, wobei zu beachten ist, daß sich die H_b- und H_c-Signale teilweise überschneiden. Die aliphatisch gebundenen H_d-Protonen erscheinen erwartungsgemäß als Singlett. Die Integrationen stehen in vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Zuordnung.

Tabelle 1. Berechnete und beobachtete Massenzahlen der Fragment-Ionen im Massenspektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

M − (*m* + n.104), *m* = 91, 105 und 119

n	*m* = 91	*m* = 105	*m* = 119
0	949	935	921
1	845	831	817
2	741	727	713
3	637	623	609
4	533	519	505
5	429	415	401
6	325	311	297
7	221	207	193
8	117	103	89

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der Protonen in Octa- und Deca-*m*-xylylen; Spektren, aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p.p.m.).

	H_a	H_b	H_c	H_d
Octa-	7,14	6,94	6,83	2,78
Deca-	7,10	6,90	6,82	2,78

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

W. JENNY und R. PAIONI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung, und
Institut für organische Chemie der Universität Bern

[5] Vgl. dazu unsere Ausführungen über die Schmelztemperaturen der [2.2. ...] Metacyclophane in *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1981–3.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Biochemische Vereinigung Bern

2nd August 1967

E.M. SHOOTER, SILVIO VARON and JUNICHI NOMURA (Department of Genetics) and Lt. JOSEPH P. KENNEDY jr. (Laboratories for Molecular Medicine, Stanford University School of Medicine, Palo Alto, California), *The Nerve Growth Factor Protein and its Subunits*

The currently expanding interest in molecular neurobiology has, among other things, focused attention on the biochemistry of the development of the simple nervous systems of lower organisms and also of specific components of the more complex vertebrate nervous system. An example of the latter is the development of two types of nerve cells, the sympathetic and sensory ganglionic cells and their need, for continued survival and growth, for the highly specific Nerve Growth Factor (NGF). This factor was discovered and has been extensively studied by LEVI-MONTALCINI and her colleagues.[1] It is present in the two types of receptive nerve cells but was first found in certain sarcomas transplanted into chick embryos and subsequently in snake venoms and the mouse submaxillary gland. The latter gland contains a number of other growth factors each specific for a different cell type, namely epithelial,[2] hard connective tissue[3] and interstitial cells in various organs.[4]

[1] R. LEVI-MONTALCINI, *Harvey Lecture Ser. 60* (1966) 217.
[2] S. COHEN, *Devel. Biol. 12* (1965) 394.
[3] Y. ITO, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 85* (1960) 228.
[4] D. GANDINI-ATTARDI, R. LEVI-MONTALCINI, B.S. WENGER and P.U. ANGELETTI, *Science 150* (1965) 1307.

Sympathetic ganglia are responsive to NGF throughout development and adult life. Sensory ganglia on the other hand are responsive to NGF only during a relatively short period in embryonic development. NGF at very low concentrations, i.e. 10^{-8} g/ml, stimulates fiber outgrowth from explanted embryonic sensory or sympathetic ganglia in culture, a phenomenon which forms the basis for its bioassay.

NGF is protein in nature and methods for isolating it from snake venom[5] and the mouse salivary gland[6] were established in the early work on the factor. Althongh the protein products from the two sources show similar biological effects, they differ in their physical properties. Yet another and higher molecular weight form of NGF has recently been isolated from the mouse submaxillary gland by a relatively simple procedure.[7] Three fractionation steps only, involving gel filtration on Sephadex G-100, chromatography on DEAE-cellulose and final gel filtration on Sephadex G-150 suffice to isolate in reasonable purity and high yield a protein of molecular weight approximately 140,000 which has the same NGF potency as the older preparations. This particular high molecular weight form of NGF is only obtained if the *p*H is maintained near neutrality and if its exposure to the ion exchange resin is kept at a minimum. The reasons why these precautions are necessary relate to the subunit structure of the new NGF protein.

Stable only between *p*H 5 and 8, the high molecular weight NGF protein dissociates reversibly outside these limits into subunits of molecular weight approximately 30,000.[8,9] At the same time, the level of biological activity drops to about one third that of the original protein. The subunits can be separated by electrophoresis or ion-exchange chromatography into three groups. One group (α-subunits) is relatively acidic in character, a second (β-subunits) basic with an isoelectric point above *p*H 9 and the third group (γ-subunits) consists of proteins of more intermediate charge properties. Only the basic β-subunits elicit a typical NGF response in the bioassay and this at or below the low level found for NGF dissociated at extremes of *p*H. The isolated subunits show no tendency to form homopolymers, However, if the three isolated subunits are mixed together at neutral *p*H the high molecular weight NGF protein is spontaneously reformed and the NGF activity is restored to its original high level. The recombination process is highly specific, requiring all three types of subunits for the regeneration of the NGF protein. The α- and γ-subunits do not interact at all with each other. α- and β-subunits and γ- and β-subunits interact partially but the resulting species differ from NGF both in molecular size and in levels of biological activity. The specificity and spontaneity of recombination of the three subunits provide convincing evidence that the 140,000 molecular weight species is a functional form of the NGF protein. Furthermore it is this protein species which is first observed in homogenates of the salivary gland. It may be noted that the older NGF preparations have sedimentation properties close to that of the isolated, biologically active β-subunit or the $\alpha\beta$ species.

In the usual NGF bioassay system the activity of the isolated β-subunits is increased when they are recombined with both α- and γ-subunits to form the high molecular weight NGF. It is possible that the lower activity of the β-subunits results only from their loss by denaturation or sequestration in the assay system, for they lose activity and solubility much more readily than does the whole NGF molecule, and that the role of the inactive subunits is simply to stabilize the β-subunit. Alternatively the difference in activity between NGF and the β-subunits may reflect the influence of the α- and γ-subunits on the conformation and thus intrinsic activity of the β-subunits in a manner similar to that observed for the catalytic and regulatory subunits of aspartate transcarbamylase.[10]

Although the exact composition of the NGF protein in terms of its subunits is not yet known, it is apparent that ionic forces play a major role in maintaining its structure. This follows not only from the fact that the *p*H stability limits of the NGF protein are unusually close but also because NGF dissociates during chromatography on ion exchange resins. When purified NGF is eluted slowly from DEAE-cellulose α-subunits remain bound to the resin and the excess β- and γ-subunits elute as a $\beta\gamma$ type complex. The α-subunits can be recovered from the resin by elution at high salt concentration. Thus the interaction between the acidic α-subunits and the basic groups on the resin is similar to that between the α-subunits and the β- and γ-subunits in the whole protein. Whether there is a biological counterpart to the ion exchange resin in the ganglion which interacts with one or other of the highly charged α- or β-subunits of NGF remains to be investigated.

Finally, both α- and γ-subunit groups contain more than one type of protein. This adds another level of complexity to the NGF system, stemming either from interconversion during dissociation or from polymorphisms in the NGF protein itself, which must be understood before the mechanism of action of NGF can be examined in detail.

The authors' research was aided by Grant NB-04270 from the National Institutes of Neurological Diseases and Blindness.

[5] S. COHEN and R. LEVI-MONTALCINI, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 42* (1956) 695.
[6] S. COHEN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 46* (1960) 302.
[7] S. VARON, J. NOMURA and E. M. SHOOTER, *Biochemistry 6* (1967) 2202.
[8] S. VARON, J. NOMURA and E.M. SHOOTER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 57* (1967) 1782.
[9] S. VARON, J. NOMURA and E.M. SHOOTER, *Biochemistry 7* (1968) in press.
[10] J.C. GERHART and H.K. SCHACHMANN, *Biochemistry 4* (1965) 1054.

Summarized by the author

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

2. November 1967

Dr. B. MEERKAMPER (E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA), *Photoreproduction Process Based on Photopolymer Adhesion*

We can distinguish three phases in the formation of a photopolymer image:

- photoinitiation = interaction between light and absorbing species and resulting primary chemical reaction,
- polymerization = chain reaction and termination,
- readout = transformation of the primary photopolymer image into the final useful form.

This paper describes «Crolux»* photopolymer reproduction film with unique readout based on the change in apparent adhesion of a photopolymerizable layer to its support on photopolymerization. This film consists of a pigmented photopolymer layer sandwiched between a drafting film and «Mylar»** cover sheet. Composition and manufacturing conditions are such that the black photopolymer layer adheres preferentially to the drafting film in the unexposed state, i.e., a clean Mylar® sheet can be peeled off. Exposure to actinic radiation (3500 to 4500 Å) through the Mylar® increases the adhesion to the cover sheet so that the pigmented layer now adheres to the Mylar® on peeling. Thus image-wise exposure leads to a negative image on the Mylar® and positive image on the drafting film.

This is a halftone reproduction system since the black photopolymer layer ends up on either one or the other support and

* Du Pont's trademark for its photopolymer reproduction film.
** Du Pont's trademark for its polyester film.

no intermediate densities of image value can be generated. Photographic speeds are of the order of diazo processes. Exposure required to effect a change in locus of failure is about 0.25 w-sec/cm. Originals with as low as 0.2 density difference between message and background can be copied at full contrast, i.e., at the optical density of the pigmented layer which is 2.0. The resolving power of the system is about 5–10 lines/mm. This material has been designed to produce second originals of engineering drawings. The advantages over existing processes are dry processing, immediate access and high quality dry erasable image on an excellent drafting surface. The spectral sensitivity has been selected to allow room light handling.

The change in adhesion with exposure was quantitatively assessed by peel force measurements. It was found that the apparent adhesion of the photopolymer layer increases to the exposed interface and correspondingly decreases to the opposite interface and this behavior was independent of the chemical nature and roughness of the base materials. This indicates that the "adhesive" failure really occurs within a very thin interfacial layer within the photopolymer layer rather than at the interface. This hypothesis has been further confirmed by contact angle measurements on peeled off base surfaces. Thus, the increase in adhesion can be explained by crosslinking of the polymer near the exposed interface. The decrease on the interface opposite to the exposure is best explained by diffusion of mobile compounds of the photopolymer layer leading to reduction in plasticizer and consequent embrittlement of the interfacial layer. *Summarized by the Author*

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

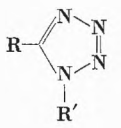
24 janvier 1968

Chemische Gesellschaft Basel

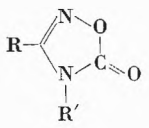
25. Januar 1968

Doz. Dr. J. Sauer (Institut für Organische Chemie der Universität München), *Reaktive Zwischenstufen beim Zerfall 5-gliedriger Heterozyklen*

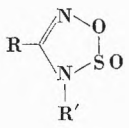
Es wird über die Thermolyse und Photolyse von Heterozyklen des Typs **1** bis **5** berichtet, die unter N_2, CO_2, SO_2 bzw. COS-Eliminierung verläuft.



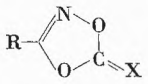
1



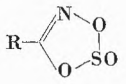
2



3

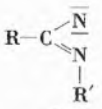


4a X = O
b X = S

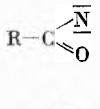


5

Die Reaktionen lassen sich formal über die Zwischenstufen **6** und **7** verlaufend beschreiben.



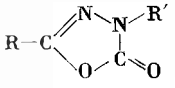
6



7

Es wurde versucht, die reaktiven Zwischenstufen **6** und **7** durch Abfangexperimente nachzuweisen. Es liefert die Cu-katalysierte Zersetzung von **2** in Gegenwart von Nitrilen, H-Donatoren und Schiff-Basen Produkte, die ein Auftreten einer reaktiven Zwischenstufe **6** wahrscheinlich machen. Inwieweit es sich dabei um Reaktionen des freien **6** handelt, kann noch nicht entschieden werden.

4a und **4b** können thermisch mit Dimethylsulfoxyd und Triphenylphosphin zu N-Acyl-sulfoximinen bzw. -phosphinen umgesetzt werden; bei diesen Reaktionen tritt mit hoher Wahrscheinlichkeit kein freies Acylazen auf. Bei der photochemischen Zersetzung von **4a** deuten inter- und intramolekulare CH-Insertionen auf die Bildung freier Acylazen-Zwischenstufen hin. Der thermische Zerfall der Verbindung **5** führt zu Isocyanaten; dabei dürfte die Ablösung von SO_2 und die Wanderung von R synchron erfolgen.



8

N-Acyl- und N-Aryl-Derivate von **8** spalten photolytisch CO_2 ab; die intermediär auftretenden Nitrilimin-Derivate konnten abgefangen werden.

Lit.: J. Sauer und K. K. Mayer, *Tetrahedron Letters 1968*, 319, 325.

Autoreferat

Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH, Zürich

1. Februar 1968

H.-G. Keppler, H. Wesslau und J. Stabenow (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen), *Untersuchung über die Agglomeration von Polymerisatlatices**

Polymerisatdispersionen sind selbst dann, wenn sie mit demselben Emulgator hergestellt worden sind, nicht immer miteinander verträglich. Enthält das Polymerisat der einen Dispersion hydrophile Gruppen, etwa durch Mitverwendung kleiner Mengen wasserlöslicher Monomerer bei der Emulsionspolymerisation (Typ A) und enthält das andere keine derartigen Gruppen (Typ S), so koaguliert eine Mischung der beiden Dispersionen oft schon wenige Sekunden nach ihrer Herstellung. Ein Zusatz von wenigen Prozent des Typs A vermag indessen eine Agglomeration der Teilchen einer Dispersion «S» herbeizuführen. Mischt man beispielsweise eine Polybutylacrylatdispersion, deren Teilchen im Durchschnitt einen Durchmesser von 800 Å haben, mit 1 Gewichtsprozent der Dispersion eines Kopolymerisates aus 95 % Äthylacrylat und 5 % Acrylsäure und stellt den *p*H-Wert auf 8–9 ein, so resultiert ein Latex mit folgenden Kenndaten: $D_n = 6300$ Å; $D_W = 7300$ Å. Das Wachstum der Teilchen setzt sich fort bei weiterer Zugabe einer beliebigen Dispersion des Typus «S».

Anhand von Verteilungsfunktionen der Teilchendurchmesser und mit Hilfe von Latices, die mit polymerisierbaren Farbstoffen indiziert waren, sowie unter Verwendung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit spezieller Präpariertechnik wurden Vorstellungen über den Agglomerationsmechanismus entwickelt. Danach sind die Latexteilchen durch ihre Emulgatorhülle nur bedingt gegen Assoziat- (Koagulat-) bildung geschützt. Treffen Latexteilchen des Typus S nur auf ihresgleichen, so bildet die durch den Emulgator aufgebaute elektrische Doppelschicht ausreichenden Schutz gegen Koagulation. Treffen Teilchen des Typus S auf solche vom Typ A, so erfolgt irreversible Assoziation. Jedes zufällig auf die Ober-

* Erscheint demnächst in ungekürzter Form in *Angew. Makromol. Chem.*

fläche von Teilchen «A» auftreffende Teilchen «S» wird festgehalten und verschmilzt mit anderen Teilchen «S» zum Sekundärteilchen, auf dessen Oberfläche das hydrophile Teilchen «A» «schwimmt». Es bleibt dort praktisch unbegrenzt wirksam und nimmt jederzeit neu hinzugefügte Teilchen des Typus S auf. *Autoreferat*

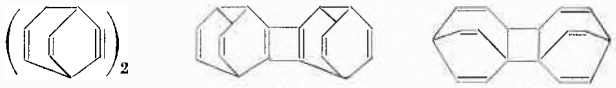
Basler Chemische Gesellschaft

15. Februar 1968

PD Dr. G. SCHRÖDER (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), *Neuere Untersuchungen über Annulene*

1. *Ein neuer, aber nicht erfolgreicher Weg zum [4] Annulen oder Cyclobutadien* (gemeinsam mit B. BOETTCHER, B.S.)

Dieser Weg führt über das Dimere des Dehydrobullvalens **1**.



1 **1a** **1b**

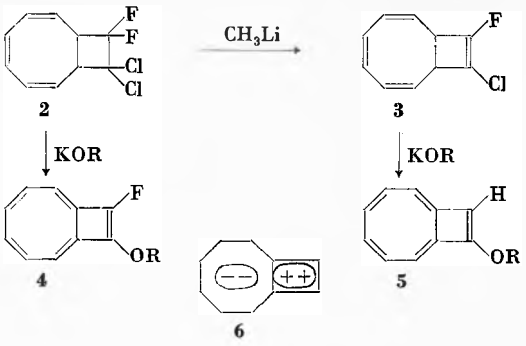
Brombullvalen und Kaliumalkoxide reagieren unter der Bildung von Alkoxybullvalenen[1]. In Benzol entsteht daneben noch in einer Ausbeute von 16% dimeres Dehydrobullvalen (**1**). Schnelle und reversible Valenzisomerisierung in den beiden anellierten Bullvalensystemen führt zu insgesamt 17 verschiedenen Strukturen, von denen zwei wiedergegeben sind (**1a** und **1b**). Da die Struktur mit dem Cyclobutadienelement **1a** auftaucht, stellt das Dimer **1** im Prinzip einen neuen Zugang zum Cyclobutadienproblem dar. Aufgrund der temperaturabhängigen NMR-Spektren kann gezeigt werden, daß das Gleichgewichtsgemisch zu einem wesentlichen Teil von **1b** beherrscht wird; **1a** dagegen kommt keinerlei Bedeutung zu.

2. *Synthese und Verhalten eines Valenzisomers des [10] Annulens* (gemeinsam mit Dipl. Chem. TH. MARTINI)

Eine 1.2/1.2-Cycloaddition zwischen Cyclooctatetraen und Difluor-dichloräthylen führt zum Addukt **2**, das mit Methyllithium glatt zum disubstituierten Valenzisomer **3** des [10]-Annulens enthalogeniert werden kann[2]. Die Halbwertszeit des thermolabilen **3** in CCl_4 beträgt bei 20°C etwa 8 Std. **3** zerfällt unter Austritt von Halogenwasserstoff in α-Fluor- und α-Chlornaphthalin. Es ist plausibel, anzunehmen, daß der Zerfallsmechanismus intermediär auftretendes disubstiuiertes [10]-Annulen einschließt.

2a) *Das Bicyclo [6.2.0] decapentaensystem* (gemeinsam mit Dr. H. RÖTTELE)

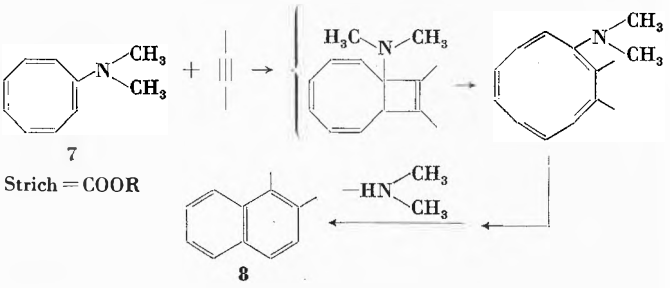
Behandlung des Cycloadduktes **2** mit Kalium-tert.-butylat resultiert in tiefrotem disubstituierten Bicyclo [6.2.0] decapentaen (**4**), einer extrem luftempfindlichen, aber thermisch bis etwa 80°C recht stabilen Verbindung. Aus **3** erhält man in analoger Reaktion ein monosubstituiertes tiefrot gefärbtes Bicyclo [6.2.0] decapentaen (**5**). Im NMR-Spektrum erscheinen die 6 olefinischen Achtringprotonen von **4** und **5** als Multiplett um $\tau = 4{,}0$. Das Cyclobutenylproton von **5** absorbiert bei überraschend tiefem Feld ($\tau = 2{,}9$). Es ist durchaus möglich, aber noch nicht bewiesen, daß zur Beschreibung von **4** und **5** Resonanzstrukturen des Typs **6** herangezogen werden müssen.



Es bedarf weiterer Versuche, um eindeutig festzulegen, ob Bicyclo [6.2.0] decapentaen analog dem isomeren Naphthalin und Azulen ein System mit delokalisierten π-Elektronen darstellt.

2b) *Weitere Versuche zur Darstellung des [10] Annulens* (gemeinsam mit cand. chem. H.P. LÖFFLER)

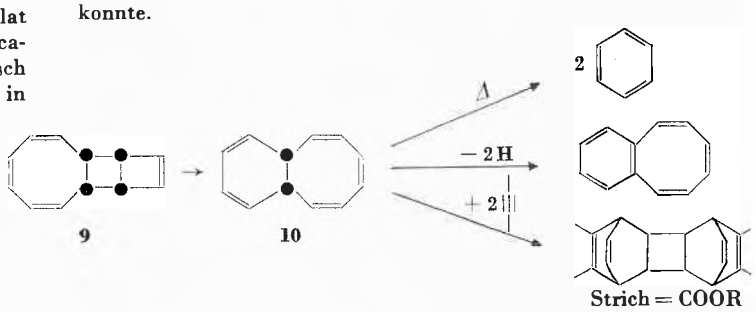
Es ist bekannt[3], daß Enamine mit Acetylendicarbonsäureester Cyclobutenderivate bilden, die schon bei tiefen Temperaturen (etwa 0 bis 15°C) in die Butadienderivate übergehen. Überträgt man dieses Reaktionsverhalten auf Dimethylaminocyclooctatetraen (**7**), so sollte das entsprechende Vierringderivat bzw. Butadienderivat ([10] Annulen) anfallen.



Bei der Reaktion zwischen **7** und Acetylendicarbonsäureester entsteht über sehr thermolabile, nicht faßbare Vorstufen 1,2-Naphthalindicarbonsäureester (**8**) und Dimethylamin, ein Befund, der mit dem postulierten Reaktionsschema in vollem Einklang steht.

3. *Versuche zur Darstellung des [12] Annulens* (gemeinsam mit Dipl. Chem. W. MARTIN)

Bei der Bestrahlung des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$ (**9**)[4] mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei − 30°C entsteht in einer Ausbeute von 20 bis 30% *cis*-Bicyclo [6.4.0] dodecapentaen (**10**), das auf indirektem Wege eindeutig charakterisiert werden konnte.



[1] G. SCHRÖDER, H. RÖTTELE, R. MERÉNYI und J.F.M. OTH, *Chem. Ber. 100* (1967) 3527.

[2] G. SCHRÖDER und Th. MARTINI, *Angew. Chem. 79* (1967) 820.

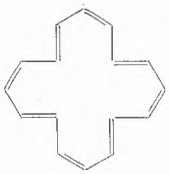
[3] z.B. L.A. PAQUETTE und R.B. BEGLAND, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4685.

[4] G. SCHRÖDER und W. MARTIN, *Angew. Chem. 78* (1966) 117.

10, ein bizyklisches Valenzisomer des noch unbekannten [12]-Annulens, zerfällt bei gelindem Erwärmen in Benzol. Mit Chloranil erfolgt glatte Dehydrierung zum Benzo-cyclooctatetraen und mit Acetylendicarbonsäureester entsteht das Diaddukt eines dimeren Benzols.

4. *Thermisches und photochemisches Verhalten eines [16] Annulens* (gemeinsam mit Dipl. Chem. W. MARTIN)

[16] Annulen (**11**) ist dank dem Cyclooctatetraen eine leicht zugängliche Verbindung[5]. Neben den im Molekül reversibel ablaufenden thermisch ausgelösten Prozessen[5] stehen photochemisch und thermisch initiierte irreversible elektrozyklische Reaktionen, die der Woodward-Hoffmann-Regel gehorchen[6].



11

[5] G. SCHRÖDER und J.F.M. OTH, *Tetrahedron Letters 1966*, 4083.

[6] G. SCHRÖDER, W. MARTIN und J.F.M. OTH, *Angew. Chem. 79* (1967) 861.

Autoreferat

Chronique Chronik Cronaca

Wolfgang Friedrich Berg

Zur Vollendung seines sechzigsten Lebensjahres am 30. März 1968

Wolfgang Friedrich Berg kam durch seinen Vater OTTO BERG mit der Wissenschaft schon frühzeitig in Berührung, zuerst in seiner Geburtsstadt Göttingen, wo der Vater Privatdozent war, und dann besonders in Berlin, wo dieser zusammen mit dem Biophysiker K.W. HAUSSER das Forschungslaboratorium von Siemens & Halske leitete, und wo das Ehepaar NODDACK zusammen mit OTTO BERG das Rhenium auf röntgenspektroskopischem Wege entdeckte (1925). Wolfgang Bergs Doktorarbeit über die Jodfluoreszenz entstand ein paar Jahre später (1932) bei PETER PRINGSHEIM. 1933 verlor Dr. Berg aus politischen Gründen seine Stelle als Assistent am Physikalischen Institut der Universität Berlin und siedelte mit Hilfe eines Stipendiums der Imperial Chemical Industries (ICI) nach Manchester über. Dort war er Mitarbeiter von W.L. BRAGG und beschäftigte sich mit röntgenologischen Methoden zur Untersuchung von Kristallfehlern. In Manchester erwarb er auch die Würden des Ph.D. (1936) und des D.Sc. (1943).

In dieser Zeit (1936) siedelte Dr. Berg als Physiker in das Forschungslaboratorium der Kodak Ltd. in Harrow über und hat dort eine stattliche Reihe von Arbeiten durchgeführt und veröffentlicht*. Später bekleidete er in dem gleichen Unternehmen die Stellung eines «Superintendants» mit der Verantwortung für die Entwicklungsarbeit an photographischen Emulsionen und allgemeiner Grundlagenforschung. Hier sind seine ersten Arbeiten über das latente photographische Bild entstanden, namentlich ist der Nachweis der relativ stabilen Vorkeime hervorzuheben, die er als «subimage» bezeichnet.

Neben dieser technisch-wissenschaftlichen Tätigkeit leitete er die «London School of Medical Photography», in der medizinische Photographen ausgebildet wurden, ferner gehörte er der Dachorganisation der englischen Fachphotographen an und war überdies literarischer Mitarbeiter des Verlages «Focal Press» sowie einiger Zeitschriften, wie *Perspective, Biological and Medical Illustration* und das *Dictionary of Physics*. Auch sein im photographischen Unterricht viel verwendetes Buch *Exposure* gehört hierher.

Im Jahre 1961 ereignete sich in Bergs Leben die zweite entscheidende Wende: seine Rückkehr von England zum europäischen Kontinent, als er vom Schweizerischen Bundesrat zum Nachfolger des Schreibenden erwählt wurde und im Herbst jenes Jahres als ordentlicher Professor die Leitung des Photographischen Instituts der Eidgenössischen Technischen Hochschule übernahm. Wir wissen alle, daß er es verstanden hat, das Institut entsprechend den Anforderungen der Zeit personell und instrumentell – namentlich in physikalischer Richtung und Zielsetzung – auszubauen und dem allgemeinen gewaltigen Wachsen der ETH anzupassen.

Diesen erfolgreichen Arbeiten hat es nicht an der verdienten Anerkennung gefehlt. Nicht nur, daß viele wichtigen photographischen Unternehmungen der Welt Professor Berg zu ihrem Berater und Mitarbeiter berufen haben, er ist auch zum Fellow of the Institute of Physics, zum Honorary Fellow of the Royal Photographic Society, zum Korrespondierenden Mitglied der Société Royale des Sciences de Liège und zum Korrespondierenden Mitglied der Deutschen Gesellschaft für Photographie ernannt worden.

Seine Freunde und Fachgenossen wünschen ihm und auch seiner lieben Frau LISA – der liebenswürdigen Sängerin – sowie seinen drei Söhnen und ihren Familien herzlich ein gesundes, glückliches und erfolgreiches Ergehen und weiter ungetrübte Freude an der Musik und nicht zuletzt an der Natur und den Bergen.

John Eggert

* Eine Liste der Veröffentlichungen erschien in der *Photographischen Korrespondenz 104* (1968) 57.

Ehrung. Die Société de chimie biologique in Paris verlieh Prof. Dr. M. VISCONTINI ihre «Médaille jubilaire».

Eidgenössische Technische Hochschule. Als Nachfolger für den nach 36jähriger Lehrtätigkeit in den Ruhestand getretenen Prof. Dr. AUGUST GUYER hat der Bundesrat mit Amtsantritt auf den 1. April 1968 Dr. J. R. BOURNE, Dozent an der Universität von Nottingham (England), zum ordentlichen Professor für chemische Verfahrenstechnik an der ETH gewählt. – Dr. sc. math. URS STAMMBACH, zur Zeit wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Cornell University in Ithaca (USA), wurde als Assistenzprofessor für Mathematik gewählt.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern ernannte Dr. ERICH O. SCHULZ-DUBOIS zum Privatdozenten für angewandte Physik.

Universität Lausanne. Es wurden zu ordentlichen Professoren gewählt: ERNEST-CARL GERLACH STUCKELBERG DE BREITENBACH für theoretische Physik an der Universität und J. P. BOREL auf den zweiten Lehrstuhl für Physik an der ÉPUL.

† *Dr. H. P. Zschokke.* Im Alter von 69 Jahren starb in Basel Dr. iur. HANS PETER ZSCHOKKE, Direktor der J. R. Geigy AG seit 1948 und Ehrenmitglied der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie.

Informations Informationen Notizie

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 28. März: Festsitzung zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. W. F. BERG. 1. A. KRASZNA-KRAUSZ (Focal Press Ltd., London), Die literarische Tätigkeit von Professor Berg in England. 2. Prof. Dr. E. KLEIN (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Die heutige Vorstellung über die chemische Reifung. 3. Prof. Dr. W. WAIDELICH (Physikalisches Institut der TH Darmstadt), Die photographische Schicht als Filter zur holographischen Decodierung (17.15 Uhr im Hörsaal 24c, Clausiusstraße, Eingang K).

Technorama der Schweiz. An der 12. ordentlichen Generalversammlung des Vereins für ein Schweizerisches Technisches Museum Technorama, die am 5. April 1968 im großen Casinosaal in Winterthur stattfindet, wird über das Projekt des Technorama anhand von Plänen, Modellen usw. eingehend referiert. Der Vorstand hat beschlossen, den Namen des Vereins unter Ausschaltung des Begriffs «Museum» abzuändern in «Technorama der Schweiz, Wissenschaft und Technik in lebendiger Schau».

Die EUCEPA-*Konferenz «Karton und Pappe»* findet vom 22. bis 26. April 1968 in Berlin statt. Auskünfte und Vortragsprogramm sind erhältlich beim Verein Zellcheming, Rheinstraße 51, D-61 Darmstadt.

Interfarbe 68. Im Deutschen Hygiene-Museum in Dresden findet vom 21. bis 23. Mai 1968 eine internationale Farbtagung, die Interfarbe 68, statt. Der Themenkreis umfaßt die Gebiete Farbmessung, Farbenphysiologie, Farbenanwendung, Farbe in Kunst und Erziehung.

Neue Entwicklungen in der organischen Chemie. Die Königlich-Niederländische Chemische Vereinigung, Sektion für Organische Chemie, veranstaltet ein internationales Symposium zum obgenannten Thema, das am 18. und 19. April 1968 in Wageningen (Niederlande) stattfindet. Auskunft und Anmeldungen beim Leiter des Symposiums, Prof. Dr. TH. J. DE BOER, Laboratorium voor Organische Scheikunde, Nieuwe Achtergracht 129, Amsterdam (Niederlande).

V. Internationaler Ingenieurkongreß der FEANI. Der bereits 1967 geplante V. Internationale Ingenieurkongreß der Fédération Européenne d'Associations Nationales d'Ingénieurs (FEANI), für den als neuer Termin Ende Mai/Anfang Juni 1968 und als Ort wiederum Athen vorgesehen war, ist durch Beschluß der FEANI nunmehr endgültig abgesagt worden. Er wird zu einem späteren Zeitpunkt, den das Direktionskomitee der FEANI noch bekanntgeben wird, in einem andern Land stattfinden.

5. FEBS-*Meeting.* Die Federation of European Biochemical Societies veranstaltet ihre 5. Tagung vom 15. bis 20. Juli 1968 in Prag (Tschechoslowakei). Auskunft und Anmeldungen: Secretariat of the 5th Meeting of the Federation of European Biochemical Societies, Nam Krasnoarmejcu 1, Prag 1 (Tschechoslowakei).

Das 4. Europäische Symposium für Chemische Reaktionstechnik wird unter der Schirmherrschaft der Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 9. bis 11. September 1968 in Brüssel stattfinden. Den Vorsitz wird Professor G. FROMENT, Gent, führen. Das Hauptthema lautet: «Entwurf und Entwicklung chemischer Reaktoren – Grundlagen und Anwendungen». Auskunft erteilt die Dechema, Postfach 7746, D-6 Frankfurt am Main 7.

1. Europäischer Strahlenschutzkongreß. Die Société Française de Radioprotection organisiert in Zusammenarbeit mit der Europäischen Vereinigung für Strahlenschutz vom 9. bis 11. Oktober 1968 in Menton (Frankreich) einen internationalen Kongreß mit den folgenden Themen: Dosimétrie des rayonnements de faible énergie ou de faible parcours (photons et électrons). Moyennes techniques de protection contre l'irradiation externe ou la contamination interne due aux rayonnements de faible énergie ou de faible parcours. Aspect quantitatif des effets biologiques de l'irradiation. Possibilités d'utilisation en dosimétrie. Gleichzeitig findet eine Ausstellung von Material für den Strahlenschutz statt. Für Auskunft wende man sich an die Société Française de Radioprotection, 81, rue Gabriel-Périe, F-92 Montrouge.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1968. Vom 7. bis 11. Oktober 1968 findet an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN ein abwasserbiologischer Kurs zum Thema «Abwässer der Landwirtschaft und landwirtschaftlicher Verarbeitungsbetriebe» statt. Das ausführliche Programm kann bezogen werden bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstraße 37, D-8 München 22.

Internationale Tagung Arbeits- und Brandschutz in der chemischen Industrie. Diese Tagung findet im Oktober 1968 in Leipzig statt und steht unter dem Thema: «Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz bei der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Chemiefasern und Plasten». Auskunft erteilt die Kammer der Technik, Fachverband Chemische Technik, Vorbereitungskomitee der 3. INTAB, Clara-Zetkin-Straße 115–117, 108 Berlin.

29th International Congress of Pharmaceutical Sciences. Dieser Kongreß wird in der Zeit vom 8. bis 13. September 1969 in London abgehalten. Für Programm und Auskunft wende man sich an E. L. ROBINS, The Pharmaceutical Society of Great Britain, 17 Bloomsbury Square, London W. C. 1.

Reinhaltung der Luft 1969. Kongreß und Ausstellung «Reinhaltung der Luft» werden zum zweitenmal in Düsseldorf stattfinden, und zwar vom 13. bis 17. Oktober 1969. Die Veranstalter sind der Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Düsseldorf, und die Fachgemeinschaft Lufttechnische und Trocknungs-Anlagen im VDMA, Frankfurt. Die Durchführung liegt wiederum in den Händen der Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA. Der Kongreß wird sich auf internationaler Basis mit allen Problemen der Luftreinhaltung befassen, während der Aus-

stellung die Aufgabe zufällt, einen repräsentativen Überblick über die gesamten technischen Maßnahmen zur Beseitigung und Verminderung der Luftverschmutzung und die Möglichkeiten zur Messung von Luftverunreinigungen zu geben.

Europäisches Abkommen über Molekularbiologie. Die Europäische Konferenz über Molekularbiologie beschloß die Gründung einer ständigen, von zwölf europäischen Staaten finanzierten Institution. Ihre Hauptaufgabe liegt darin, der «Europäischen Organisation für Molekularbiologie» (EMBO), einer privaten Institution mit Sitz in Genf, die für die Fortsetzung ihrer Arbeiten erforderlichen Mittel sicherzustellen. Die EMBO wird danach in der Lage sein, Stipendien zu vergeben, den Universitäten die Berufung von Spezialisten zu ermöglichen sowie Kurse und Studientagungen zu veranstalten. Mehrere Staaten interessieren sich vor allem auch für die Schaffung eines europäischen Laboratoriums für Molekularbiologie.

Journal of Radioanalytical Chemistry. Das erste Heft dieser neu vom Elsevier-Verlag, Amsterdam, herausgegebenen Zeitschrift ist erschienen. Der Abonnementspreis beträgt $ 22.50. Interessenten können Probenummern anfordern bei Elsevier Publishing Company, P.O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

Die Union Carbide European Headquarters S.A. gibt bekannt, daß sie ihren Sitz von Lausanne nach Genf verlegt. Zu diesem Zweck wurden entsprechende Büroräume im «Centre Krieg», rue Pedro-Meylan 5, gemietet. Gleichzeitig wird auch die bereits in Genf bestehende Tochtergesellschaft der Union Carbide, die Union Carbide Europe S.A., in das gleiche Gebäude umziehen.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1967, kumulativ für Januar–Dezember 1967, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1967	Dezember 1966	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Dez. 1966
Maschinen und Apparate	355 356	24,5	3 390 721	328 305	24,5	3 177 613
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	87 129	6,0	879 461	80 245	6,0	810 124
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	66 756	4,6	642 140	64 743	4,8	606 802
Diverse Fahrzeuge	23 493	1,6	112 806	12 044	0,9	103 916
Diverse Metalle	85 403	5,9	904 656	75 474	5,6	890 684
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 906	3,8	543 124	40 827	3,1	517 296
Uhren	208 786	14,4	2 171 052	205 837	15,4	2 034 060
Chemische Erzeugnisse	**271 997**	**18,7**	**3 097 320**	**259 320**	**19,4**	**2 861 939**
Textilien*	117 507	8,1	1 381 733	116 496	8,7	1 375 716
Erzeugnisse übriger Industrien	180 641	12,4	2 041 755	154 900	11,6	1 825 618
Total	1 452 974	100,0	15 164 768	1 338 191	100,0	14 203 768
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 8,6 %		+ 6,8 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Dezember 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Dez. 1967	Dezember 1966	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Dez. 1966
Maschinen und Apparate	156 133	10,5	1 782 004	160 732	10,8	1 800 830
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	77 617	5,2	891 587	80 016	5,4	825 332
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	38 330	2,6	386 699	33 335	2,2	395 679
Diverse Fahrzeuge	150 688	10,2	1 497 961	106 746	7,2	1 460 695
Diverse Metalle	148 926	10,1	1 924 169	179 352	12,1	1 991 378
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	64 448	4,4	671 478	52 765	3,6	625 092
Uhren	8 917	0,6	100 961	9 111	0,6	88 524
Chemische Erzeugnisse	**148 766**	**10,0**	**1 953 379**	**158 313**	**10,7**	**1 789 369**
Textilien*	118 937	8,0	1 682 599	129 819	8,7	1 539 832
Erzeugnisse übriger Industrien	568 858	38,4	6 842 194	573 942	38,7	6 487 807
Total	1 481 620	100,0	17 733 031	1 484 131	100,0	17 004 538
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	− 0,2 %		+ 4,3 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1967, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Dezember 1967	Total Jan.-Dez. 1967	Dezember 1966	Total Jan.-Dez. 1966	Dezember 1967	Total Jan.-Dez. 1967	Dezember 1966	Total Jan.-Dez. 1966
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	3776	47502	3223	44758	15662	191866	20552	185396
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	104928	1050666	104255	900361	45500	621496	44326	539162
Pharmazeutische Erzeugnisse	*39*	48719	650741	45876	623522	10748	124796	10382	107303
Düngemittel	*31a*	170	2528	405	4571	4187	48151	5086	47240
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	59244	677094	53694	680576	9599	142037	11193	133259
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	12936	144584	10095	119930	6463	76348	4670	68596
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6988	68345	5189	69027	3969	50660	3499	45836
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	628	8101	724	7498	1381	18875	1884	19870
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	652	5372	349	3204	258	5639	308	4205
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	49	545	71	465	490	6939	445	6680
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	15766	214202	18323	203887	7701	108583	9245	115487
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	15071	179999	13099	160699	27014	349660	28460	319732
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3070	47641	4017	43441	15794	208329	18263	196603
Total		271997	3097320	259320	2861939	148766	1953379	158313	1789369
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 4,9%	+ 8,2%			− 6,0%	+ 9,2%		

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.

Ungarn

Mit dem Inkrafttreten des neuen Wirtschaftssystems am 1. Januar 1968 wurde auch die neue Zollordnung wirksam. Diese weist drei Zolltarife auf: Normalzölle, meistbegünstigte Zölle und Präferenzzölle. Die letzteren sind vor allem anwendbar auf Waren aus Entwicklungsländern sowie für solche aus anderen Ländern, sofern diese ihrerseits Ungarn Präferenzzölle einräumen.

Indonesien

Vor kurzem wurde zu den bisherigen Einfuhrbelastungen eine neue Sonderabgabe verfügt. Sie beläuft sich für Waren mit einer Zollbelastung von 40% bis 100% auf 100% des Zollsatzes, für solche mit einer Belastung von 5% bis 30% auf 50% des Zolls sowie für zollfreie Waren auf 25 Rp pro IS-$.

Sambia

Das Sambia-Pfund wurde von einer neuen Währung, dem «Kwacha», abgelöst. Gleichzeitig wurde das Sambia-Pfund auf Dezimalwährung umgestellt, wobei ein Kwacha einem halben Pfung oder zehn Shilling entspricht. Die Parität gegenüber dem Dollar wurde auf 1,40 US-$ je Kwacha festgelegt.

Kenia

Nachdem es Ausländern bereits verboten ist, Land zu erwerben, wird am 1. April 1968 eine Verordnung in Kraft treten, nach welcher ausländische Geschäftsleute, die in Kenia arbeiten wollen, über eine Handelslizenz verfügen müssen. Solche Lizenzen werden nur erteilt, wenn nachgewiesen werden kann, daß die Geschäfte nicht auch von Einheimischen wahrgenommen werden können.

Guatemala

Ab 1. Januar 1968 wurde die Stempelsteuer auf 1½% erhöht. Gleichzeitig wurde der Verkauf nichtlebenswichtiger Güter mit einer Verkaufssteuer von 20% belegt.

Ostafrika

In den Mitgliedländern der Ostafrikanischen Gemeinschaft begann am 1. Januar 1968 die Umstellung auf das metrische System. Britische Maßeinheiten sind zwar vorläufig noch zugelassen, doch muß die Umstellung Ende 1968 abgeschlossen sein.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Dreiringe mit zwei Heteroatomen. Oxaziridine – Diaziridine – Cyclische Diazoverbindungen. Von E. SCHMITZ. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 9. XII + 179 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 58,–. – Dreiringe mit zwei Heteroatomen wurden bereits um die Jahrhundertwende als (falsche) Strukturvorschläge für Nitrone, Hydrazone und Diazoalkane diskutiert, jedoch erst zwischen 1952 und 1960 entdeckt. Dank der oft eleganten Darstellungsmethoden und mannigfaltigen Reaktionen sind sie schon heute für die Industrie von Wichtigkeit (z.B. Hydrazinsynthesen) sowie mit andern jungen Zweigen chemischer Forschung eng verknüpft (z.B. Carbenchemie). Der Verfasser des Werkes hat mit wesentlichen Beiträgen zur raschen Ausweitung des neuen Gebietes beigetragen. – Nach einer kurzen Einleitung (5 S.) werden die drei heute bekannten Dreiringsysteme, die Oxaziridine (61 S.), Diaziridine (47 S.) und Diazirine (54 S.) besprochen. Jedes Kapitel enthält ausführliche Angaben über Synthesen, Eigenschaften, Reaktionen und spektroskopische Daten, ergänzt durch zahlreiche Tabellen und sehr übersichtliche Formelschemata, wobei vor allem die reaktionsmechanistische Denkweise und das Eingehen auf stereoelektronische Gesichtspunkte sehr positiv auffällt. Ältere (falsche) Strukturvorschläge werden nicht berücksichtigt, Vergleiche mit andern bekannten Dreiringen nur selten gezogen. Eine einheitliche Gliederung der drei doch sehr ähnlichen Kapitel würde die Übersichtlichkeit noch wesentlich erhöhen. Das Buch schließt mit einer kurzen Diskussion weiterer in der letzten Zeit als Zwischenstufen diskutierter Dreiringe mit zwei Heteroatomen (3 S.) und wird durch ein Namenverzeichnis (4 S.) und ein Sachverzeichnis (5 S.) ergänzt. Die Literatur ist bis Mitte 1966 berücksichtigt worden. – Gesamthaft gesehen leistet das vorliegende Werk von E. SCHMITZ einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Chemie kleiner Ringe und kann bestens empfohlen werden. *M. Neuenschwander*

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,–. – Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid sind heute jedem Chemiestudenten als wichtige Reagentien für die organische Synthese bekannt. Eine Reihe von klassischen Reduktionsmethoden, wie z.B. diejenige von MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY, BOUVEAULT-BLANC und anderen, sind in den letzten zehn Jahren auf vielen Gebieten durch die komplexen Hydride verdrängt worden. Die vorliegende Monographie aus dem Forschungsinstitut der pharmazeutischen Industrie in Budapest gliedert sich in drei Teile: Darstellung und Eigenschaften der Borane, der komplexen Bor- und Aluminiumhydride; Reduktionen mit komplexen Hydriden; Anwendungen in der organischen Chemie. Abgesehen von einem kurzen Anhang mit Literaturangaben bis 1964 wurde das Schrifttum nur bis 1962 berücksichtigt. Trotzdem enthält das Literaturverzeichnis über 3000 Arbeiten! Beim Studium der einzelnen Kapitel kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß es sich häufig um eine recht unpersönliche und farblose Aufzählung von Literaturzitaten handelt. Nicht ganz klar ist auch, auf Grund welcher Kriterien die Einteilung bestimmter Anwendungen der komplexen Hydride in den zweiten bzw. dritten Teil erfolgte. Einige ungebräuchliche Ausdrücke (z.B. Pulpe statt Zellstoff, Ausbildung von Aromaten statt Bildung von Aromaten oder Aromatisierung) dürften darauf zurückzuführen sein, daß die Muttersprache des Autors wohl Ungarisch ist. *H. Zollinger*

Programmed Introduction to General and Physical Chemistry. Von D.E. HOARE. 141 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Ringheft 25 s. – Nachdem seit einigen Jahren für verschiedene Unterrichtsfächer Lehrprogramme erschienen sind, stehen nun auch dem Chemieunterricht einige solche Programme zur Verfügung. Das vorliegende Werk bietet eine Einführung in die allgemeine und physikalische Chemie. Über seinen Umfang orientieren einige stichwortartige Nennungen von Kapitelüberschriften: «Elektronenstruktur der Atome», «Valenz und Molekülbindungen», «Gasgesetze», «Elektrolyse», «Chemisches Gleichgewicht», «Kinetik», «Thermochemie» usw. Es ist für einführende Kurse an englischen oder amerikanischen Universitäten bestimmt, doch wird im Vorwort darauf hingewiesen, daß es auch an höheren Schulen Verwendung finden kann. Der Lehrstoff ist logisch aufgebaut und übersichtlich dargeboten; sein Umfang geht nicht sehr viel über das hinaus, was man mit guten Oberrealklassen im Unterricht behandeln kann. Kapitel über die Thermodynamik oder über die mathematische Behandlung der Bindungsphänomene fehlen; Redoxpotentiale werden nicht verwendet. Gut gelungen scheinen die Abschnitte über *p*H von Säuren, Basen, Salzen und Puffer sowie über Titration und Indikatoren, in denen zahlreiche Beispiele rechnerisch behandelt werden. Anschließend an jeden größeren Abschnitt werden ergänzende Fragen gestellt, zu welchen auch die Lösungen gebracht werden. Ein Nachteil der vorliegenden Darstellung mag vielleicht darin gesehen werden, daß die Antworten auf die Fragen des Programms rechts auf derselben Seite gedruckt sind und bei der Durcharbeitung jeweils zugedeckt werden müssen. Die Versuchung, das Resultat einfach nachzuschlagen, wäre wohl weniger groß, wenn die Antworten auf der Rückseite stehen würden. – Man mag sich fragen, ob ein solches Lehrprogramm den Klassen- oder Vorlesungsunterricht zu ersetzen vermag. Nach der (allerdings erst kleinen) Erfahrung des Rezensenten dürfte dies nur in Ausnahmefällen möglich sein. Hingegen stellen Lehrprogramm dieser Art sehr wertvolle Hilfsmittel zur Repetition eines im Unterricht bereits behandelten Stoffes dar. Das vorliegende Programm kann zu diesem Zweck zweifellos sehr gute Dienste leisten. Es wäre beispielsweise allen Chemiestudenten im ersten Semester sehr zu empfehlen, dieses – oder ein ähnliches – Programm durchzuarbeiten, um ihre Kenntnisse zu kontrollieren oder aufzufrischen. Auch interessierten Mittelschülern dürfte dieses Werk zur Vertiefung ihrer Kenntnisse wertvoll sein. *H. R. Christen*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Collisional Activation in Gases. Von B. STEVENS. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 19: Vol. 3, *Gas Kinetics.* XII + 236 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 105 s.

Basic Organic Chemistry, Part 2. Von J.M. TEDDER und A. NECHVATAL. XII + 466 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Broschiert 38 s.

The Practice of Gas Chromatography. Herausgegeben von L.S. ETTRE und A. ZLATKIS. XVI + 591 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 140 s.

Topics in Stereochemistry, Vol. 2. Herausgegeben von N.L. ALLINGER und E.L. ELIEL. XII + 252 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 117 s.

Die Begründung der Elektrochemie und Entdeckung der Ultravioletten Strahlung. Von J.W. RITTER. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 2. 105 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968. Broschiert DM 14,–.

Solvent Properties of Surfactant Solutions. Herausgegeben von K. SHINODA. Surfactant Science Series, Vol. 2. X + 365 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 18.50.

Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Par R.M. GARRELS et C.L. CHRIST. Collection monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. 352 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Relié 74 F.

Biomedical Aspects of the Laser. Von L. GOLDMANN. VIII + 232 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 45,60.

Film-Forming Compositions, Part 1. Herausgegeben von R.R. MYERS und J.S. LONG. Treatise on Coatings, Vol. 1. XX + 564 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 35.00 (Subskriptionspreis $ 28.00).

Interpretation of Technical Data. Von J.W. RICHARDS. 195 Seiten. Iliffe Books, London 1967. Broschiert 42 s.

Treatise on Analytical Chemistry. Herausgegeben von I.M. KOLTHOFF, P.J. ELVING und F.H. STROSS. Part III, Vol. I: *Analytical Chemistry in Industry.* XXIV + 457 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 165 s.

Chromatographisches Praktikum. Von G. HESSE. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 6. 244 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 39,–.

The Characterization of High Temperature Vapors. Von J.L. MARGRAVE. X + 555 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 234 s.

Titration in Non-Aqueous Media. Von I. GYENES. 461 Seiten. Iliffe Books, London 1967. Gebunden 75 s.

Allgemeine und physikalische Chemie, II. Von W. SCHULZE. Sammlung Göschen, Band 698/698 a. 222 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1968. Broschiert DM 5,80.

Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds. Pyrroles and Pyridines. Von K. SCHOFIELD. VIII + 434 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden £ 6.

Identification spectrométrique des composés organiques. Von R.M. SILVERSTEIN und G.C. BASSLER. 225 Seiten. Masson und Gauthier-Villars, Paris 1968. Gebunden 836 FB.

The Chemistry of the Rarer Platinum Metals (Os, Ru, Ir and Rh). Von W.P. GRIFFITH. X + 491 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 120 s.

Practical Chemistry. An Integrated Course. Von J.W. BUTTLE und D.J. DANIELS. 2nd Edition. XVI + 315 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden 28 s.

Chelatbildende Ionenaustauscher. Von R. HERING. Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen, Band 3. Herausgegeben von R. GRIESBACH. XVI + 267 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1967. Gebunden MDN 31,–.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). 2nd Edition. Herausgegeben von A. STANDEN. Vol. 14: *Nomenclature to Petroleum (Resources)*. XIV + 867 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band 25. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VII + 348 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1967. Gebunden DM 79,–.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Teil III: *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden*. Band IV aα: *Elemente der vierten Hauptgruppe I. Kohlenstoff. Silicium*. Bearbeitet von H. GRASSMANN und W. PRODINGER. VIII + 564 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 158,–.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*. Neue Serie. Gesamtherausgabe: K.-H. HELLWEGE. Gruppe II: *Atom- und Molekularphysik*. Band 5: *Molekularakustik*. Von W. SCHAAFFS. Herausgegeben von K.-H. HELLWEGE und A.M. HELLWEGE. XII + 286 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 156,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neues Transistor-*p*H-Meter mit Batteriebetrieb

Der Markterfolg des ersten europäischen, mit Feldeffekttransistoren bestückten *p*H-Meters hat den echten Bedarf für zuverlässige, netzunabhängige Potentialmessungen weltweit erwiesen. Nicht nur bei Arbeiten unter Feldbedingungen, auch in der innerbetrieblichen Praxis von Industrie und Gewerbe hat sich dieses Gerät als vielseitiges Werkzeug der täglichen Routine durchgesetzt. Dabei sind die etwa 5000 Betriebsstunden der eingebauten Batterie und die Verwendungsmöglichkeit auch in explosionsgefährdeter Atmosphäre maßgeblich beteiligt.

Die nun vorliegende Weiterentwicklung des Geräts zeichnet sich durch ein kompaktes Gehäuse aus schlagfestem, chemikalienbeständigem Kunststoff aus. Verstärker und Bedienungsorgane sind spritzwassergeschützt. Das Anzeigeinstrument weist eine große Skala 0 bis 14 *p*H mit Zehntelteilung auf und einen erweiterten mV-Meßbereich. Die Verwendung eines neuen Transistortyps erzielt sofortige Meßbereitschaft und beseitigt Einflüsse der Umgebungstemperatur auf die Meßgenauigkeit. Auch der Schreiberanschluß kennzeichnet die Vielseitigkeit des formschönen Geräts. In einem zusätzlichen Gehäuse aus Kunststoff eingebaut, eignet es sich auch für industriellen Einsatz in extrem rauher, korrosiver Betriebsatmosphäre. Sämtliche Bedienungselemente und auch der Meß- bzw. Registrieranschluß sind völlig wasserdicht ausgeführt.

Netzunabhängiges Transistor-*p*H-Meter Typ 55 B
Polymetron AG, 8152 Glattbrugg

Durchflußwächter und Durchflußmengenmesser für Wärmemedien bis 400 °C

Im Gegensatz zur manometrischen oder zur Differenzdruckmessung basiert der Durchflußwächter auf der Ausnützung des Wirkdruckes des strömenden Mediums. Dieses lenkt ein in die Strömung ragendes Pendel um weniges aus der Senkrechten ab. Die Übertragung dieser kurzen Bewegung erfolgt direkt auf die Anzeige- und Schaltelemente unter Ausnützung des langen Hebels.

Weiter entwickelt auf dieser Ausgangsbasis wurde nunmehr ein Durchflußwächter, der den Einsatz in heißen Medien bis 400 °C erlaubt. Die Übertragung der Pendelbewegung auf die Schaltelemente und die Meßskala erfolgt permanent-magnetisch. Dies hat die vollkommen dichte Trennung des Durchflußraumes vom Meßraum gestattet.

Zur Fernhaltung der Wärme von den hitzeempfindlichen Schalt- und Übertragungselementen und zur Vermeidung von Wärmedehnungen im Schaltgehäuse dient ein zwischen Durchfluß- und Meßgehäuse eingeschobener Kühlrippenblock. Das Schaltgehäuse selber wird zur Vermeidung von Wärmestauungen zusätzlich mit seitlichen Luftschlitzen ausgerüstet. Korrosiven Auswirkungen thermischer Medien bei hohen Temperaturen wird durch die Wahl geeigneter Baustoffe begegnet. Es stehen nebst Stahllegierungen Kunststoffbauteile zur Verfügung.

Erste Anlagen wurden im In- und Ausland vor drei Jahren mit solchen Durchflußwächtern ausgerüstet. Die Geräte haben seither zunehmenden Absatz gefunden und sich gut bewährt.

Lieferbar durch: Technokontroll Emil Eschbach AG, Überlandstraße 360, 8051 Zürich.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Uvitex* SBA ist ein reiner optischer Aufheller für die Waschmittelindustrie, wirksam auf Cellulose- und Polyamidfasern bei allen Waschtemperaturen. Seine besonderen Merkmale sind die sehr starke Aufhellung von Cellulose- und Polyamidfasern, seine hohen Effekte bei tiefen und hohen Waschtemperaturen (20 bis 95 °C), das vorzügliche Akkumulierungsvermögen, die gute Kombinierbarkeit mit anderen Aufhellern sowie die Aspektverbesserung des Waschpulvers. Neben Uvitex SBA ist eine um 50% stärkere Handelsform, Uvitex SBA konz., erhältlich.

® *Uvitex* SDM ist ein optischer Aufheller für die Waschmittelindustrie, mit sehr starker Aufhellwirkung von neutraler Weißnuance auf Cellulosefasern. Seine hervorstechendsten Eigenschaften sind die hohen Effekte bei allen Waschtemperaturen und nach allen Einarbeitungsarten, die sehr gute Hypochloritechtheit der Effekte und verbesserte Hypochloritbeständigkeit, die geringe Beeinflussung des Aufziehvermögens durch verschiedene Waschaktivsubstanzen, das hervorragende Akkumulierungsvermögen und die gute Kombinierbarkeit mit anderen Aufhellern.

® Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 3 1968 Pag. 153–212

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7. und 8. September 1967 in Brunnen

Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet

Vernetzte Hochpolymere II

Crosslinking of Polymers by Radiation*

By A. Charlesby

Physics Department, Royal Military College of Science, Shrivenham, Swindon, Wiltshire (England)

Summary

Eearly work showed that many polymers become crosslinked following exposure to high energy radiation—typically high energy electrons or gammas. Subsequent research has sought to answer a number of basic questions on radiation mechanisms. At the same time applications have been sought successfully in a range of specialist materials.

One of the great advantages of radiation treatment is that it enables useful chemical reactions to be initiated in the solid state. The precise mechanisms involved are still not generally agreed, but appear to depend largely on the interaction of radicals which, to promote crosslinking, must be mobile. A series of reactions occur between the initial absorption of radiation and the final chemical change, and it is possible to intervene in several of these stages to modify the final product. This type of study shows considerable relevance to the problems investigated in radiobiology. Other aspects of importance are the crosslinking of polymers in solution, the radiation treatment of single crystals of polymer, and the use of additives for reinforcement.

After an initial period, radiation processing has become an established industrial procedure, aided largely by the rapidly reducing cost of high energy radiation. Its wider use must be largely determined by the discovery of new applications in which its unique advantages can be fully utilised.

Introduction

The study of crosslinked polymers offers a series of intriguing problems in mathematics, physics and chemistry. In the last decade the use of radiation to achieve such crosslinking has advanced from a scientific discovery to a very practical industrial process, and the range of its applications is far from exhausted. At the same time it is a convenient research tool in such subjects as radiation physics and chemistry; radiobiology; solid state chemistry and lastly—but far from least—in polymer science.

In the early days of radiation research it was felt that the very high energy available in each gamma photon or fast electron, greater by a factor of some 10^5 than the energy of chemical bonds, could initiate new types of reaction, though at very high cost. In fact it appears that high energy radiation, at least in the present context, can be considered as a convenient means of producing radicals, ions and free electrons throughout the body of the irradiated material, and their subsequent reactions are similar to those resulting from chemical initiation. The main advantages of radiation reside in its flexibility; in the vast range of possible dose rates and hence concentration of reactive species; the ability to initiate reactions in solid materials and over a wide range of temperature and without additives. This means that we can separate out the initiation process from subsequent reactions.

The cost of high energy radiation for industrial processing has fallen rapidly with the advent of powerful electron accelerators, and the widespread availability of radioactive isotopes. If we take a purely nominal figure of say 10 SF per Kwh for a large-scale process including running costs, interest and amortisation (the precise figure will of course depend on the installation and its utilisation) the following simple calculation can be made.

1 Kwh $= 2.25 \cdot 10^{25}$ electron volts gives $2.25 \cdot 10^{23}\, G$ reactive chemical species, where G is the number of such species produced per 100 ev absorbed, typically 3. Thus 1 Kwh (say 10 SF) of absorbed radiation energy will give about one mole of reactant, roughly comparable

* 4th Symposium "Makromolekulare Stoffe", September 7/8, 1967, Brunnen (Switzerland).

with the cost of certain chemical initiators. For many processes this is far too high. The situation can be improved for chain reactions such as polymerisation, graft or block copolymerisation, solid state polymerisation, when the cost of initiation is a small fraction of the total, since the number of initiations required is small. Alternatively one may envisage the use of radiation for the modification of polymers, e.g. crosslinking, when a very small chemical change such as the introduction of only a few crosslinks into a high molecular weight molecule can greatly affect such properites as solubility, swelling and mechanical behaviour. These considerations are sufficient to show that choice of an industrial process suitable for radiation involves a detailed study of each individual application, with special attention being paid to the particular advantages of radiation. Several such processes have been established on a wide scale, and depend essentially on the ability of radiation to crosslink a polymer in the solid state after its shape has been determined e.g. by extrusion or moulding. Use is then made of the «memory» effect, whereby crosslinked polymer, on heating tends to return to the shape it held during radiation.

At this conference it appears appropriate to discuss several recent lines of research in which radiation has been used to crosslink polymers.

Radiation Mechanisms

The passage of high energy radiation through an organic polymer causes ionisation and excitation, and these lead to the formation of radicals and ions, as well as trapped electrons. Their presence can be revealed in various ways, for example by electron spin resonance, optical spectroscopy or thermoluminescence. Much discussion has occurred on the species responsible for crosslinking and there is evidence for both radical and ionic processes, but it is generally felt that the former reaction predominates. An important question therefore arises: are the two radicals needed to provide a crosslink formed in pairs, or are radicals initially formed scattered at random and subsequently migrate to form pairs, and if so is there any preferred pattern in this migration? It appears likely that radicals are formed initially at random (e.g. in crystalline and amorphous phases) but that the H atom liberated often abstracts a second H in the immediate vicinity—thereby providing an adjacent pair which can crosslink immediately

(1) $$-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}- \rightsquigarrow -\underset{\cdot}{C}- + H$$

(2) $$H + -\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}- \longrightarrow -\overset{\cdot}{C}- + H_2$$

(3) $$-\underset{\cdot}{C}- \longrightarrow -\underset{|}{C}-$$
$$-\underset{\cdot}{C}- \qquad\qquad -\underset{|}{C}-$$

In other cases the H atom loses energy by collision and migrates a considerable distance before abstracting. In such cases the radicals are distributed at random and must migrate. In polyethylene it may be considered that pairs of adjacent radicals can crosslink readily in the amorphous regions due to the flexibility of the chains. Radicals in the crystalline region (which can be distinguished by e.s.r. techniques since they will be oriented in stretched material) will be largely prevented from crosslinking there by the more rigid chain structure, which prevents appropriate chain alignment. These radicals can migrate to the amorphous regions and crosslink there. If this view is correct we would expect a much higher concentration of crosslinks in certain regions of irradiated polyethylene when this is subsequently molten, but a random distribution if radiation takes place in the molten state. We have only indirect evidence of this.

Crystal Morphology

Investigations by KELLER and others on the structure of polyethylene and other polymers has shown that large well-formed single crystals (with folded macromolecules) can be formed under suitable crystallisation conditions. This runs counter to the classical micelle theory of partly crystalline polymers, and it is therefore important to discover how far the structure of bulk material (as used in industry) compares with that of these single crystals. Radiation has been used to elucidate the problem.

Experiments show that bulk polyethylene (pellets) and an agglomerate or mat of single crystals, after radiation, give essentially the same yield of radicals and of hydrogen gas. Thus the initial reactions are similar. However the density of crosslinks, as revealed by solubility measurements indicate a difference which may be as high as 10 to 1 in favour of the bulk material for the same dose. Hence most of the radicals must react in some way in single crystals without producing effective crosslinks.

If links are formed within each crystallite, between successive folds of a single molecule, then such links are ineffective as far as crosslinking is concerned. However at high doses, each molecule will no longer be linear on melting but contain a large number of loops, each comprising about 100 monomer units. These should reduce the viscosity in solution. However no such drastic decrease in viscosity is observed. We must therefore assume that most radicals formed within each crystalline region migrate to the surface, and produce a small internal link at the point of folding (loop), where conditions such as molecular mobility are more favourable. This would result in very small loops, and only a slight change in viscosity. Where two adjacent crystals have overlapping folds, a restricted amount of crosslinking is possible. Thus we may consider the true situation in

bulk material as lying intermediate between the folded crystallite and the micellar models, with some intermingling at the folds, and some degree of interpenetration of polymer chains. The degree of such interaction will depend largely on the previous thermal history of the sample.

Crosslinking in Solution

In general there are only minor differences in the efficiency of crosslinking as between polymers irradiated in the solid or in the liquid state. However considerable differences appear when polymers are irradiated in solution, either aqueous or organic. These differences are associated with the subsequent reaction of reactive species, formed by the energy absorbed in the polymer (direct effect) or in the solution (indirect effect). For example in polymers in aqueous solution, OH and e^- produced in the water may react with the polymer to give additional polymer radicals capable of crosslinking. As the polymer concentration is reduced, the number of such radicals per polymer molecule is increased for the same radiation dose. Since a gel structure begins to form at an average of one crosslinking radical per (weight average) molecule, the net effect is that the minimum dose to form such a network decreases as the concentration is lowered (i.e. as the polymer molecules are further apart).

If this process were to continue indefinitely one would expect to find gel formation at extremely low doses in very dilute polymer solutions. In fact this is not the case. Below a concentration of about 1% of polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone or polyethylene oxide in water, the dose for gelation increases again and at about half this concentration no gel formation occurs even at very high doses. The explanation of this reversal in behaviour resides in the possibility of internal links being formed in competition with links between adjacent polymer molecules. Each internal link not only results in the loss of a potential crosslink, but in addition forces the individual polymer to take up a more contracted form, thereby further reducing its tendency to link with other molecules. Thus if C represents the average concentration of monomer units from other polymer molecules around a given unit, and C_0 the equivalent concentration of units from the same polymer molecule, then the proportion of radicals which are used in crosslinks is reduced in the ratio $C/(C + C_0)$. With internal crosslinking C_0 increases and the ratio falls. In practice some external links are formed at first, so that the irradiation of very dilute solutions results in the formation of microgel. Measurements of gelation dose as a function of polymer concentration, pH of solution, molecular weight of polymer can therefore provide considerable information on the configuration of polymer molecules in solution. Further data can be derived from the changes in viscosity, which often appear anomalous.

The research can be further elaborated by the presence in the solution of minute amounts of additives capable of acting as radical scavengers, H donors or acceptors, or electron traps. In this way the changes caused by exposure to radiation can be repaired or modified. This type of behaviour is seen in both polymeric and biological systems and constitutes an important method of investigating methods of radiation protection.

Once a crosslinked network is formed, further radiation can cause crosslinking and a contraction of the swollen gel, producing a spongy material, whose maximum degree of swelling is directly related to the radiation dose.

In organic solutions, the behaviour under radiation is somewhat different in that polymer radicals can frequently react with those produced in the solvent, giving a branched or graft polymer at the expense of crosslinks. Changes in shape of the gelation dose–concentration curve are far less sharp, and the concentration for minimum gelation dose is much greater.

A further reaction which can occur between polymer and solvent fragments may result in chain scission and a reduction in molecular weight. This aspect does not appear to have been studied in any detail.

Reinforcement

The mechanical properties of many crosslinked polymers can be enhanced by the incorporation of suitable fine particles, as for example carbon black in rubber. The mechanism of this reinforcement has been variously interpreted as due to a chemical interaction of polymer with particle giving some form of additional crosslink, or as due to a physical interference with the process of elongation under stress. This problem of outstanding importance has attracted considerable research activity without any generally accepted conclusion being reached. A major difficulty arises from the possible interference of these particles with the chemical curing process, so that series of samples with known densities of crosslinking and filler concentrations are not readily available.

When crosslinking takes place by radiation, several important simplifications can occur. The effect of crosslinking (dimerisation) occurs equally readily in low and high molecular weight compounds of similar chemical structure, so that mixtures of filler and model compounds can be irradiated to determine any interactions—which will be identical to those occurring in the high molecular weight material. Furthermore the resultant mix still remains soluble at high doses, so that the irradiated mixture can be separated by simple means for subsequent analysis. A second advantage is that whatever the chemical change, it will be proportional to dose; quantitative comparisons of physical properties then become feasible with varied and known density of crosslinking.

During the process of mastication on a mill of rubber with carbon black, a partly insolubilised mix is produced

and this formation of bound rubber is taken as evidence of a chemical surface reaction between rubber and black. It is then frequently assumed that the same reaction is continued during conventional sulphur curing to provide a more highly crosslinked network with the appropriately higher elastic modulus as deduced from the theory of rubber-like elasticity.

We may now consider a model type experiment using radiation as the curing agent. A mixture of Squalene/ Philblack E carbon is irradiated to the dose equal to that needed to produce a fully cured rubber. The radiation-induced bonding of squalene with carbon black should be comparable with that of rubber + carbon black. The degree of attachment is measured by extracting the squalene and measuring the weight increase of the carbon black due to chemically-attached squalene. The following results are obtained.

Carbon black%	Dose (megarads)	Attached squalene%	G (attachment)
10	45 in air	0.1	very small
33.3	50 in vacuum	9	1.4 to 2.1 *

* The value of 1.4 assumes that only energy absorbed in rubber is effective; 2.1 assumes that energy absorbed in carbon black also acts.

The conclusion from these measurements is that some degree of binding or linking does occur between squalene and black particles, but the *G* value (links per 100 ev) is only slightly higher than the *G* value for rubber-like links. Hence the increased modulus is not ascribable to a greatly enhanced crosslink density.

A similar conclusion is reached with dimethyl siloxane polymer, reinforced with silica powder, with various degrees of surface treatment (untreated, esterified, vinyl modified etc.). With a relatively low molecular weight silicone (50 centistokes) the adhesion resulting from high doses (46 Mrads) corresponds to *G* values of between 0.6 and 1.2. This is comparable with the efficiency in forming direct polymer crosslinks. During milling an effect similar to bound rubber is also found in high molecular weight mixes with untreated silica, but this is not increased by subsequent irradiation. The degree of reinforcement, expressed as the increase in modulus per unit dose and per unit concentration of filler has been compared for a wide range of fillers of varying size, surface and chemical nature. The major conclusion is that(with two exceptions) the reinforcement is related to particle size rather than particle nature or surface structure. For such mixes we believe that reinforcement in the sense of increased modulus is due to the presence within the network of small solid particles which prevent the molecular chains from taking up any desirable configuration, allowed in the theory of rubber-like elasticity. However it is not all certain that this interference is mainly responsible for the enhancement of properties in rubber-carbon black mixes.

The increase in tensile strength with filler may be associated with the higher modulus in an indirect fashion. The small filler particles are available to spread the load between neighbouring chains, and since they can rotate, are able to equalise the tension. Furthermore once a tear has started to propagate, it may be diverted into a harmless direction. The improvement in tensile strength due to the presence of these fine particles in silicone polymer is quite remarkable.

Conclusion

In this review it has been impossible to give more than four instances of the manner in which radiation can be used to elucidate interesting problems involved in crosslinked materials. A number of other lines of research is being carried out which will presumably lead to equally interesting results of both theoretical and practical value to polymer scientists, students of the solid state and radiobiologists.

Relevant Papers

General

A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, London 1960.

A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York 1962.

Hydrogen Reactions

A. Charlesby, Comparison of Alpha, Gamma and Ultra-violet Effects in Irradiated Polyethylene Unsaturation Changes, *Proceedings of Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 1952.*

A. Charlesby, A. R. Gould and K. J. Ledbury, Comparison of Alpha and Gamma Radiation Effects in Polyethylene, *Proc. Roy. Soc. A 277* (1964) 348.

Crystal Morphology

T. Kawai and A. Keller, A. Charlesby and M. G. Ormerod, The Effect of Crystallization Conditions on Radiation-induced Crosslink Formation in Polyethylene, *Phil. Mag. 10* (1964) 779. Part I: The Basic Radiation-Solubility Relationship, *Phil. Mag. 12* (1965) 657.

T. Kawai and A. Keller, The Effect of Crystallization Conditions on Radiation-Induced Crosslink Formation in Polyethylene. Part II: The Effect of Lamellar Packing and Inter-lamellar Ties, *Phil. Mag. 12* (1965) 673. Part IV: Annealing and Crosslink Formation in Single Crystals, *Phil. Mag. 12* (1965) 687. Part V: The Soluble Crosslinked Molecule, *Phil. Mag. 12* (1965) 699.

Crosslinking in Solution

A. Charlesby, Radiation Protection in Water Soluble Polymers, *Soc. Polymer Sci.* (Japan) *14* (1964) 209.

A. Charlesby and P. M. Kopp, Radiation Protection of Aqueous Polyvinyl Pyrrolidone Solutions by Thiourea, *Int. J. Rad. Biol. 7* (1963) 173.

A. Charlesby and P. M. Kopp, Radiation Protection of Aqueous Polyethylene Oxide Solutions by Thiourea, *Proc. Roy. Soc. A 291* (1966) 129.

A. Charlesby, P. M. Kopp and J. F. Read, Radiolysis of dilute aqueous Thiourea Solutions, *Proc. Roy. Soc. A 292* (1966) 122.

Reinforcement

A. Charlesby and J. Morris, Investigation of Mechanisms of Reinforcement of Elastomers Crosslinked by Radiation, *I. U. P. A. C. Conference, Prague 1965.*

J. Morris, A. Charlesby and D. Baker, Investigation of Mechanism of Reinforcement of Silicone Rubbers Crosslinked by Radiation, *3rd International Congress of Radiation Research, Cortina 1966.*

Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren*

Von J. W. Breitenbach und O. F. Olaj

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Summary

Some new informations on the process leading to the formation of macroscopic and microscopic morphology in proliferous polymerization systems have been obtained by using quick-motion picture technique. The chemical base of popcorn polymer chemistry is extended in several respects, i.e. to liquid non-gel systems, to non-crosslinking polymerization, and to proliferation of glass-like systems. Results obtained by application of dynamic differential calorimetry (DDC) techniques to popcorn polymers support the entanglement concept of popcorn polymer crosslinking.

In jüngster Zeit wurden einige bemerkenswerte experimentelle Ergebnisse auf dem Gebiet der Popcornpolymeren und ihres Wachstums (Proliferation) erhalten, die hier kurz dargestellt werden.

1. Kinematographie des Proliferationsvorgangs

Bei der Bildung von Popcornpolymeren tritt im Gegensatz zur Polymerisation in allen anderen homogenen radikalischen Polymerisationssystemen die spontane Ausbildung einer charakteristischen makroskopischen Struktur auf, die sich schwer definieren läßt und der diese Produkte ihren Namen verdanken. Bei den bis jetzt untersuchten Systemen verläuft die Bildung dieser Strukturen, die man als Proliferation bezeichnet, so langsam, daß nicht der Prozeß selbst, sondern immer nur verschiedene Zustände des Systems beobachtet werden.

Eine direkte Sichtbarmachung des Prozesses gelingt durch kinematographische Zeitrafferaufnahmen, die hier zum erstenmal gezeigt wurden**. Bei einer Kompression des natürlichen Zeitmaßstabes um zwei bis drei Größenordnungen kann die mechanische Wirkung der Proliferation und die spontane Selbstzerteilung des Polymeren beim Proliferationsvorgang, auf die bisher nur indirekt geschlossen wurde, bequem beobachtet werden. Auch der rasche Monomerverbrauch im Inneren des Popcornpolymeren gegenüber dem Außenmonomeren sowie das Wechselspiel zwischen Monomerverbrauch und Diffusionsnachlieferung wird sichtbar.

Noch weitergehende Einblicke erhält man durch Zeitraffer-Mikrokinematographie im Polarisationsmikroskop. Als erste Popcornpolymerformen wurden schwach anisotrope, sich einer Kugelgestalt nähernde Gebilde mit 20 bis 30 μ Durchmesser beobachtet. Diese Gebilde nehmen durch Polymerisation in ihrem Inneren an Größe zu und bilden an ihrer Oberfläche Ausbuchtungen, die wieder zu kleinen kugelförmigen Erweiterungen des ursprünglichen Körpers heranwachsen. Dabei nimmt die optische Anisotropie des Popcornpolymeren stetig zu. Besonders beim Wachstum der annähernd kugelförmigen Auswüchse ($\varnothing \sim 10\mu$) kann die Geschwindigkeit des Wachstumsvorgangs sowie die Ausbildung der Deformationsanisotropie gut gemessen werden. Die mikrokinematographisch bestimmte Geschwindigkeit der (zeitlichen) Zunahme des Kugeldurchmessers entspricht größenordnungsmäßig der in ähnlichen Systemen aus ESR-spektroskopischen Messungen erschlossenen Radikalkonzentration*.

2. Neue chemische Befunde

Von den in jüngster Zeit neu aufgefundenen chemischen Befunden sind einige besonders erwähnenswert:

a) Im Styrol-*p*-Divinylbenzolsystem ist es möglich, durch Wahl einer geeigneten Konzentration an Divinylbenzol die Bildung des Popcornpolymeren vor dem Gelpunkt des Systems, also in einem homogenen flüssigen Medium, zu erreichen, in welchem die entstandenen kleinen Popcornteilchen freibewegliche Einheiten bilden[1].

b) Proliferierendes Wachstum können nicht nur Popcornpolymere, sondern auch isotrope glasige Polymere geeigneter Zusammensetzung zeigen[2].

c) Popcornbildung ist auch in Polymerisationssystemen ohne Vernetzung und Bildung anhängender Doppelbindungen möglich, wie am Beispiel der Acrylnitril-Styrol-Kopolymerisation gezeigt wurde,

* Gekürzte Wiedergabe der beiden Vorträge «Die Rolle der Vernetzung bei der proliferierenden Polymerisation (Popcornpolymerisation)» und «Differentialthermoanalytische Messungen an Styrol- und Methylmethacrylat-Popcornpolymeren», gehalten am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen, 7./8. September 1967.
Die allgemeinen Grundlagen der Popcornpolymerchemie sind beschrieben bei: J. W. Breitenbach, Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen, *Chimia 21* (1967) Heft 9, S. 449.

** Die Durchführung der Zeitraffer-Kinematographie wurde durch die großzügige, vom Österreichischen Forschungsrat gewährte Unterstützung ermöglicht, wofür auch hier der Dank ausgesprochen sei.

* Alle gezeigten Filmsequenzen wurden von Herrn H. Sulek aufgenommen.

[1] J. W. Breitenbach und H. Sulek, *Makromol. Chem. 108* (1967) 255.

[2] J. W. Breitenbach und I. Fučik, *Polymer Letters 5* (1967) 993.

in welchem bei der Polymerisation bei 70 °C ohne Starterzusatz bei Molverhältnissen Acrylnitril/Styrol in der Nähe von 7:3 spontane Popcornpolymerbildung auftritt[3].

Alle diese neuen Befunde zeigen, daß Popcornpolymerbildung und Polymerproliferation sehr viel allgemeinere Erscheinungen sind, als ursprünglich angenommen wurde.

3. Dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren

Eine charakteristische Eigenschaft der Popcornpolymeren ist ihre Unlöslichkeit und geringe Quellbarkeit, die wahrscheinlich nicht durch eine entsprechende hohe chemische Vernetzung bedingt ist. Zur weiteren Charakterisierung solcher Polymerer wurde ihre Glasumwandlungstemperatur bestimmt. Diese gibt die Temperatur (genauer den Temperaturbereich) an, bei der die Bewegungen der Kettensegmente des Polymeren einfrieren bzw. auftauen. Die in der Literatur für die Glasumwandlungstemperatur von Polymeren angegebenen Werte sind meist entweder durch dynamisch-mechanische Messungen (durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitäts- oder des Schubmoduls) oder aber aus dilatometrischen Daten (der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens des Polymeren) gewonnen. Wegen des porösen, diskontinuierlichen Charakters des Popcornmaterials, der in dem einen Fall die Herstellung der zur Messung erforderlichen homogenen Formkörper, im anderen Fall die Erfassung des wahren Volumens des Polymeren unmöglich macht, ist jedoch keine der beiden Methoden auf Popcornpolymere anwendbar. In neuerer Zeit wurden jedoch mit der Differentialthermoanalyse (DTA)[4] und der dynamischen Differentialkalorimetrie* (DDC)[5,6] thermische, zur Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur in Polymeren geeignete Methoden entwickelt, die unschwer auch auf Popcornpolymere ausgedehnt werden können.

Einige Angaben über die Natur der mittels der DDC untersuchten Polymeren sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-DSC-1-Gerät ausgeführt. Es erwies sich als günstig, eine relativ hohe Aufheizgeschwindigkeit (16 oder 32 °C/min) bei maximaler Empfindlichkeit des Geräts zu wählen. Die meist auf Scheibchen- oder Plättchenform gebrachten, gut getrockneten Proben von etwa 10 mg Gewicht wurden in eine Aluminiumkapsel eingepreßt und die (gegenüber einer der leeren Meßkapsel im Gewicht entsprechenden Vergleichskapsel) zur Aufrechterhaltung derselben Temperatur in Meß- und Vergleichskapsel notwendige Energie während des Erhitzens als Funktion der Temperatur registriert. Die Messung wurde in den meisten Fällen an ein und derselben Probe mehrmals wiederholt, um zufällige, bei der Erstaufnahme auftretende und wahrscheinlich von der thermischen Vorgeschichte der Probe herrührende Effekte zu eliminieren und auf diese Weise für alle Proben vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Bei den Versuchen trat kein merkbarer thermischer Abbau der Proben ein. Die Gestalt der (bei der Wiederholung der Aufnahmen) erhaltenen Kurven für lineare und Popcornpolymere ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Als Glasumwandlungstemperatur wurde jeweils der Schnittpunkt zwischen dem (verlängerten) Linearteil der Thermogramme vor der Glasumwandlung und der verlängerten Wendetangente der Stufe angesehen.

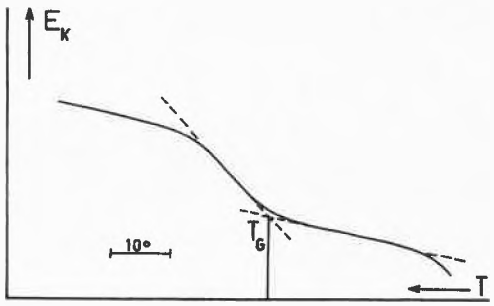


Abb. 1. Typisches Beispiel eines DDC-Thermogramms (bei Wiederholung der Aufnahme) zum Zweck der Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur T_G. Kompensationsenergie E_K als Funktion der Temperatur T

Die an Polystyrolen und Polymethylmethacrylaten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengestellt.

Die linearen Polymeren weisen die jeweils für Polystyrol oder Polymethylmethacrylat bekannte Charakteristik auf. Die registrierte Glasumwandlungstemperatur verschiebt sich mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit etwas nach höheren Werten hin. Die Glasumwandlungstemperaturen liegen bei Wiederholung des Thermogramms (dies gilt in gleicher Weise für Popcornpolymere) mit ein- und derselben Probe etwas niedriger als im Erstversuch, was die Wichtigkeit einer gleichartigen thermischen Vorbehandlung zeigt. Die Thermogramme sind auch bei mehrmaliger weiterer Wiederholung sowohl hinsichtlich der Lage der Glasumwandlungstemperatur als auch bezüglich Stufenhöhe und Stufenbreite ausgezeichnet reproduzierbar.

Die vernetzten, mittels Glykoldimethacrylat hergestellten glasigen Polystyrole und Polymethylmethacrylate zeigen in den meisten Fällen bei relativ niedrigen Temperaturen (etwa 30 bis 45 °C unterhalb der Glasumwandlungstemperatur der linearen Polymeren) in ihren Erstaufnahmen ein Maximum, das bei Wiederholung

* Für diese Methode sind auch noch die Bezeichnungen DSC (Differential Scanning Calorimetry), DEA (Differential Enthalpic Analysis) und DPA (Differential Power Analysis) in Gebrauch[6].

[3] J. W. Breitenbach und H. Sulek, *Mh. Chem. 98* (1967) 1767.

[4] J. J. Keavney und E. C. Eberlin, *J. Appl. Polymer Sci. 3* (1960) 47; S. Strella, *J. Appl. Polymer Sci. 7* (1963) 569; A. E. Martin und H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. 6* (1967) 104.

[5] E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin und N. Brenner, *Anal. Chem. 36* (1964) 1233.

[6] S. M. Ellerstein, *Appl. Polymer Symp. 2* (1966) 111.

Tabelle 1. Glasumwandlungstemperaturen von Polystyrolen ⊕

	Volumsquellungsgrad in Benzol	T_G (°K)
Lineare Polymere		
PS S 105+	∞	373–374
PS S 108+	∞	375–378
GDM-vernetzte glasige Polymere		
PS 1,25++	4,5	*
PS 1,14++	4,7	*
PS 1,01++	4,8	*
PS 0,77++	5,4	*
PS 0,65++	5,7	*
PS 0,51++	6,4	*
Popcornpolymere		
PS PC 1°	~ 2 **	380
PS PC 2°	2,8**	372–380
PS PC 3°	1,7**	366–368
PS PC 4°°	~ 2,5**	371

⊕ Die Proben wurden zum Teil von Herrn H. BURGMANN und Herrn H. SULEK hergestellt.
+ Standard-Polystyrole mit enger Molekulargewichtsverteilung der IUPAC. Angaben über die Molekulargewichtsverteilung siehe: J. W. BREITENBACH und O. STREICHSBIER, *Kolloid-Z. 182* (1962) 35. Für PS S 105 ist $\overline{M}_N \sim 150000$, für PS S 108 $\overline{M}_N \sim 225000$.
++ Die Zahl gibt die Mol-% GDM im Polymerisationsansatz an. Polymerisationstemperatur 100 °C.
* Glasumwandlungstemperatur nicht meßbar; schwache Stufe im Bereich zwischen 330 und 345 °K.
° Popcornpolymere aus Styrol-*p*-Divinylbenzol-Kopolymerisation.
°° Proliferationsprodukt eines Styrol-*p*-Divinylbenzol-Popcornpolymeren in Styrol.
** Scheinbare Quellungsgrade (ohne Korrektur für die im Popcornmaterial befindlichen Hohlräume); die wahren Quellungsgrade sind daher noch niedriger.

Tabelle 2. Glasumwandlungstemperaturen von Polymethylmethacrylaten ⊕

	Volumsquellungsgrad in Benzol	T_G (°K)
Lineare Polymere		
PMMA ($\overline{M}_N$ 40000)	∞	379
GDM-vernetzte glasige Polymere		
PMMA 0,36+	1,1	*
PMMA 0,036+	4	*
Popcornpolymere		
PMMA PC 0,34+	1,5++	384
PMMA PC 1°	~ 3++	379
PMMA PC 2°°	3,2++	371

⊕ Die Proben wurden zum Teil von Herrn Dr. H. BURGMANN und Herrn H. SULEK hergestellt.
+ Die Zahlen geben die Mol-% GDM im Polymerisationsansatz an. Polymerisationstemperatur bei PMMA 0,36 und PMMA 0,036 25 °C, bei PMMA PC 0,34 100 °C.
* Glasumwandlungstemperatur nicht meßbar; schwache Stufe im Bereich zwischen 340 und 350 °K.
° Proliferationsprodukt von PMMA PC 0,34 in reinem Methylmethacrylat.
°° Proliferationsprodukt eines Methylacrylat-Popcornpolymeren in reinem Methylmethacrylat.
++ Scheinbare Quellungsgrade (ohne Korrektur für die Popcornmaterial befindlichen Hohlräume); die wahren Quellungsgrade sind daher noch niedriger.

des Thermogramms oder bei vorherigem Tempern der Probe nur mehr als schwache Stufe auftritt und in einigen Fällen überhaupt nicht mehr entdeckt werden konnte. Auch bei exzessiver Trocknung der Proben bei höherer Temperatur erfolgt ein Rückgang dieses Maximums; da dieser jedoch von keiner nennenswerten Verschiebung der Lage des Maximums begleitet wird, dürfte dieser Effekt ebenfalls auf die mit der Trocknung verbundene thermische Behandlung zurückzuführen sein. Im Bereich überhalb der Glasumwandlungstemperatur der linearen Polymeren, für den das Auftreten der Glasumwandlung in den vernetzten Proben erwartet wurde, war keine Glasumwandlungsstufe erkennbar; es findet lediglich in vielen Fällen von diesem Bereich ab eine gewisse Zunahme der Neigung der Thermogramme mit steigender Temperatur statt (manchmal läßt sich auch ein Knick feststellen), die über einen breiteren Temperaturbereich anhält. Das normalerweise nach Durchlaufen des Umwandlungsbereichs auftretende Wiederabsinken der Kurvenneigung ließ sich jedoch kaum erkennen.

Die Thermogramme der Popcornpolymeren waren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle im wesentlichen denjenigen der linearen Polymeren analog, sowohl was die Höhe und Breite der Stufen, als auch die Lage der Glasumwandlungstemperatur betrifft. Dies gilt insbesondere für sogenannte «aufgewachsene» Popcornpolymere (in denen das Popcornwachstum im vernetzerfreien Monomeren durch Zusatz eines Popcornkeimes gestartet wurde), aber auch für die meisten Popcornpolymeren, die direkt durch Kopolymerisation in entsprechenden Monomermischungen mit Divinylbenzol oder Glykoldimethacrylat hergestellt worden waren.

Die weitgehende Übereinstimmung der linearen und der Popcornpolymeren bei den DDC-Messungen einerseits und das davon so deutlich unterschiedene Verhalten der glasigen vernetzten Proben andererseits ist um so erstaunlicher, als die vermessenen glasigen vernetzten Proben zumeist höhere Gleichgewichtsquellungsgrade (und daher niedrigere Vernetzungsgrade) aufweisen als die Popcornmaterialien. Nach den bekannten Theorien der Glasumwandlung[7,8] sollte dagegen eine Zunahme der Glasumwandlungstemperatur mit steigender Vernetzung erfolgen. Eine solche Zunahme wurde mit dilatometrischen Messungen festgestellt[9,10] und beträgt beispielsweise für ein mit 1 Mol-% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol etwa 6,2 °C[9]. Es ist daher – sofern die Vernetzungswirksamkeit von Glykoldimethacrylat derjenigen von Divinylbenzol mindestens ebenbürtig ist – bei den hier zur Untersuchung gelangten Polymeren eine durchaus meßbare Verschiebung der Glasumwandlungstemperatur zu höheren Werten hin zu erwarten. Aus den Thermogrammen der glasigen vernetzten Proben sind

[7] T. G. FOX und S. LOSHAEK, *J. Polymer Sci. 15* (1955) 371.
[8] E. A. DI MARZIO, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 68 A* (1964) 611.
[9] K. UEBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics 18* (1950) 399.
[10] S. LOSHAEK, *J. Polymer Sci. 15* (1955) 391.

jedoch, wie bereits erwähnt, in dem in Frage kommenden Temperaturbereich (etwa 4 bis 15 °C oberhalb der Glasumwandlungstemperatur linearer Polymerer) keine Anzeichen für das Auftreten einer Glasumwandlung zu ersehen. Die chemische Hauptvalenzvernetzung hat danach einen tiefgehenden Einfluß auf das Glasumwandlungsverhalten der Polymeren und führt dazu, daß das Stattfinden der Glasumwandlung aus den Thermogrammen schwieriger bzw. im Extremfall überhaupt nicht mehr erkennbar ist, da wahrscheinlich – ähnlich wie bei der dilatometrischen Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur – mit steigender Vernetzung außer der Verschiebung der Glasumwandlungstemperatur auch eine Abnahme des Meßeffekts (im wesentlichen der Differenz in den spezifischen Wärmen der Glas- und Kautschukphase) und eine Verbreiterung des Umwandlungsintervalls erfolgt. Solcherart ist auch der in den Thermogrammen einiger glasiger vernetzter Proben oberhalb der Glasumwandlungstemperatur linearer Polymerer auftretende leichte Knick im Sinne einer mehr oder weniger diskontinuierlichen Zunahme der Kurvenneigung zu verstehen, der möglicherweise als Beginn einer Glasumwandlungscharakteristik anzusehen ist, deren Ende, der diskontinuierliche Wiederabfall der Neigung, nicht mehr deutlich festgestellt werden kann, da in diesem Temperaturbereich die Thermogramme bereits durch andere Einflüsse verzerrt sind.

Es liegt nahe, die Ähnlichkeit im Verhalten von Popcorn- und linearen Polymeren auf eine Ähnlichkeit im Beweglichkeitszustand der Kettensegmente in beiden Stoffen zurückzuführen. Während die «chemische», kovalente Natur der Vernetzungsstellen in den homogenen vernetzten Polymerisaten klar auf der Hand liegt, können bei den Popcornpolymeren nach unserer heutigen Kenntnis ihres Bildungsmechanismus auch sogenannte Verschlingungen oder Verschlaufungen («entanglements»), also «physikalische» Vernetzungen auftreten.

Diese physikalischen Vernetzungsstellen verhalten sich hinsichtlich der Quellbarkeit der Polymeren ähnlich wie chemische Vernetzungen; im Gegensatz zu diesen kommt ihnen aber eine gewisse räumliche Verschiebbarkeit, d.h. die Fähigkeit zu einer Ortsveränderung innerhalb des Polymeren zu. Diese bewirkt, daß die physikalischen Vernetzungsstellen für das beim Übergang von der Glas- in die Kautschukphase erfolgende «Auftauen» der Segmentbewegungen ein wesentlich kleineres Hindernis darstellen als chemische Vernetzungen, so daß die Glasumwandlung in diesen (Popcorn-)Systemen im wesentlichen ungestört und praktisch bei der gleichen Temperatur wie in linearen Polymeren vor sich gehen kann. Für diese Analogie spricht auch die weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich der Form und Größe der Glasumwandlungsstufe in linearen und in Popcornpolymeren. Des weiteren stimmt diese Anschauung mit der Tatsache überein, daß die NMR-Spektren von Polystyrol- und Polymethylmethacrylat - Popcornpolymeren im Vergleich zu den Spektren vernetzter glasiger Polymerer relativ gut aufgelöst sind[11], was auch mit der unerwartet guten Auflösung der ESR-Signale in wachsenden (und mit gewissen Einschränkungen auch in trockenen) Styrol- und Methylmethacrylat-Popcornpolymeren konform geht[12].

[11] O.F. Olaj, bisher unveröffentlichte Arbeiten.
[12] J.W. Breitenbach, H. Burgmann, O. F. Olaj und N. Vana, *Mh. Chem. 97* (1966) 1479.

Photoelastische Modellversuche an glasfaserverstärkten Kunststoffen*

Von Karl Frey **

Summary

In mechanical engineering, glass reinforced plastics are increasingly used for the production of highly stressed structural parts. As reinforced plastics consists of two components, glass and synthetic resin, which differ considerably in respect to their Young's modulus, the stress distribution under load may be very different from the stress distribution in structures of identical shape but consisting of an uniform material. To investigate this difference in the stress pattern caused by bending forces, models composed of plastic rods with inserted layers of glass web and corresponding models of an uniform synthetic resin have been compared by photoelastic analysis.

Das Interesse des Kunststoffchemikers ist naturgemäß in erster Linie auf die Möglichkeiten einer Synthese von Kunststoffen, auf den Reaktionsmechanismus dieser Synthesen und gegebenenfalls auf den Chemismus von modifizierenden Reaktionen oder von Härtungsvorgängen gerichtet. Demgegenüber stützt sich die werkstoffgerechte und zweckentsprechende Anwendung der Kunststoffe wie auch das Bestreben, Fehlschläge durch unsachgemäßen Einsatz zu vermeiden – im Sinne eines mehr ingenieurmäßigen Denkens –, auf eine genaue und möglichst umfassende Kenntnis der einwandfrei hergestellten, verwendungsbereiten Produkte und auf das Vertrautsein mit ihrem Verhalten gegenüber den verschiedenartigsten Beanspruchungen, die sich aus der jeweiligen praktischen Verwendung ergeben. Je höhere Ansprüche hinsichtlich einer bestmöglichen Ausnützung eines Werkstoffes gestellt werden, je mehr derselbe hinsichtlich bestimmter Eigenschaften hochgezüchtet ist,

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz).

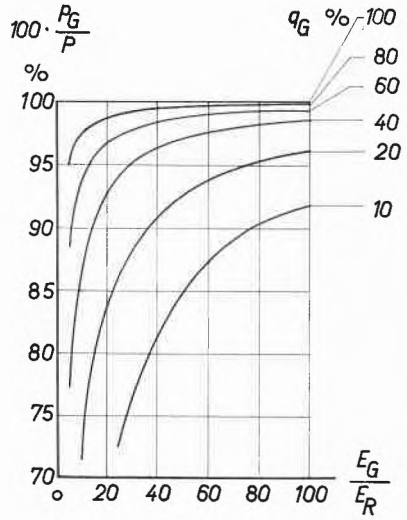
** Adresse des Autors: Dr. Karl Frey, Rebgasse 30, 4102 Binningen (Schweiz).

um so eingehender müssen diese werkstoffkundlichen Grundlagen abgeklärt werden.

Die Versuche, über die im folgenden auszugsweise berichtet wird, wurden in der Absicht durchgeführt, auf einem umgrenzten Teilgebiet, nämlich auf dem *der mechanischen Beanspruchung glasverstärkter Kunststoffe*, einen Beitrag zu einer vertieften Kenntnis des werkstofflichen Verhaltens dieser Produkte zu leisten, die heute zunehmend Verwendung für mechanisch hoch beanspruchte Bauelemente im Maschinen- und Apparatebau wie auch bei der Konstruktion von Fahrzeugen und Flugzeugen finden[1].

Ihrem Wesen nach handelt es sich bei glasverstärkten Schichtstoffen um *Verbundwerkstoffe*, in denen Schichten eines Verstärkungsmaterials mit hohem E-Modul – Glasgewebe bzw. Glasfäden – durch ein als Bindemittel dienendes Kunstharz mit niedrigem E-Modul eingehüllt und zu Platten oder anderem Halbzeug verklebt sind. Wegen des starren Verbandes zwischen Glas und Kunstharz müssen unter mechanischer Beanspruchung die beiden Komponenten des Schichtstoffes zwangsläufig gleichgroße Deformationen erfahren, was infolge der verschieden großen E-Moduln dazu führt, daß die Spannungen und damit die von jeder Komponente übertragenen Kräfte Funktionen des Glasgehaltes und des Verhältnisses der beiden E-Moduln werden.

Für einen *Zugstab* (einachsiger Spannungszustand), dessen Querschnitt aus q_g Anteilen Glas und q_h Anteilen Kunstharz besteht, läßt sich unter Berücksichtigung der obenerwähnten Feststellung gleichgroßer Dehnungen eine Beziehung ableiten, aus der zu entnehmen ist, welcher prozentuale Anteil der gesamten einwirkenden Zugkraft durch den Glasquerschnitt allein übertragen wird:



$$P_{\text{Glas}} = 100\,\frac{E_g}{E_g + E_h \cdot q_h/q_g}\ \%$$

Abb. 1. Verteilung der Zugkraft zwischen Glas und Kunstharz in Zugstäben aus Schichtstoff als Funktion des Glasgehaltes und des Verhältnisses der E-Moduln

Bei den in der Praxis verwendeten Schichtstoffen – Glasanteil q_g etwa 60 Querschnitts-%, E_g etwa 600 000 kg cm^{-2}, E_h etwa 30 000 kg cm^{-2} – werden also durch das Glas allein etwa 97% der gesamten Zugkraft übertragen. Da die Zugfestigkeit der Glasfasern ein Mehrfaches derjenigen der Kunstharze beträgt, geht aus diesen Überlegungen die hohe technologische Bedeutung der Zugabe von Glas als Verstärkungsmaterial klar hervor.

In einem durch äußere Kräfte beanspruchten Konstruktionsteil wird bekanntlich im Innern ein mit diesen Kräften im Gleichgewicht stehendes *inneres Spannungsfeld* hervorgerufen. Im allgemeinen Falle ist dieses Feld inhomogen, d.h. der die Materialanstrengung kennzeichnende Spannungstensor wechselt seine Größe von Punkt zu Punkt. Die Kenntnis dieser Spannungsfelder, also die Spannungsverteilung im Innern des belasteten Bauteiles nach Größe und Richtung, ist für den Konstrukteur von fundamentaler Bedeutung. Aus ihr sind diejenigen räumlichen Bereiche ersichtlich, in denen die Höhe der Materialbeanspruchung eine für den betreffenden Werkstoff kritische Größe erreichen kann, deren Überschreitung zu Brucherscheinungen oder zu unzulässig großen Deformationen führen könnte.

Die an einem beliebig gewählten Punkt A im Innern auftretenden Spannungen eines belasteten Bauteiles sind, sofern es sich um einfache Belastungsfälle und um einfache geometrische Gestaltgebung handelt, der Berechnung zugänglich, wobei in erster Annäherung auf die elementare Festigkeitslehre zurückgegriffen werden soll, indem die Annahme zugrunde gelegt wird, daß ein ebener, zweiachsiger Spannungszustand vorliege und daß ferner das Hookesche Gesetz und die Bernoulli-Navier-sche Forderung erfüllt seien.

Für einen an beiden Enden aufgelagerten, in der Mitte durch eine Einzelkraft belasteten *Biegbalken* von rechteckigem Querschnitt, auf den sich die folgenden Ausführungen im Hinblick auf die zu beschreibenden Versuche beschränken sollen, berechnet sich unter den genannten Voraussetzungen

a) die durch das Biegemoment M hervorgerufene *Normalspannung* σ_{xx} parallel der Stablängsachse zu

$$\sigma_{xx} = \frac{M}{J} \cdot y \quad \text{kg cm}^{-2}$$

(J = Trägheitsmoment $\frac{b\,h^3}{12}$ cm^4, y Abstand des Punktes A von der neutralen Faser),

b) die durch die Querkraft Q bedingten, einander zugeordneten *Schubspannungen* $\tau_{xy} = \tau_{yx}$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{Q \cdot S}{J \cdot b} \quad \text{kg cm}^{-2}$$

$$\left(S = \int_y^{h/2} b \cdot y \cdot dy \text{ cm}^3\right).$$

Aus diesen Spannungsgrößen lassen sich rechnerisch oder, mit Hilfe des Mohrschen Spannungskreises, gra-

phisch die beiden Hauptspannungen σ_1 und σ_2 sowie deren Richtungen in bezug auf die Stabachse ermitteln, wodurch der Spannungszustand an dem herausgegriffenen Punkt A eindeutig festgelegt ist. Durch die Wiederholung dieser Rechnungen für weitere Punkte ist die Ermittlung des gesamten Spannungsfeldes grundsätzlich möglich.

Es ist aber bereits betont worden, daß diese elementare Berechnungsart von Voraussetzungen ausgeht, die nur als Annäherung an die wirklichen Verhältnisse gelten können. Weiterhin läßt sie auch die Spannungskonzentrationen unberücksichtigt, welche an den Stellen, an denen die äußeren Kräfte in den Biegestab eingeleitet werden, auftreten, also an den beiden Stabenden und am Angriffspunkt der Last. Gemäß dem von SAINT-VENANT ausgesprochenen Prinzip darf deshalb erst in einem gewissen Abstand von diesen Stellen eine ungestörte Spannungsverteilung angenommen werden.

Sofern die Versuchskörper aus einem durchsichtigen Werkstoff bestehen, wie dies für viele Kunststoffe zutrifft, bietet die *Spannungsoptik*, d.h. die Durchleuchtung mit polarisiertem Licht, eine heute oft benutzte Möglichkeit, Spannungsfelder in übersichtlicher, quantitativ auswertbarer Weise erkennbar zu machen, wobei auch die soeben erwähnten sekundären Einflüsse lokaler Spannungskonzentrationen, die bei der Berechnung unberücksichtigt gelassen wurden, miterfaßt werden.

Die Spannungsoptik beruht bekanntlich im Prinzip darauf, daß die in unbelastetem Zustande optisch isotropen Versuchskörper durch eine mechanische Beanspruchung doppelbrechend werden, wobei die Schwingungsebenen des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles in die Richtung der mechanischen Hauptspannungen fallen. Da die beiden Strahlen beim Durchgang durch den Versuchskörper infolge der verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine Gangdifferenz erfahren, geben sie bei ihrer Überlagerung im Analysator zu Interferenzerscheinungen Anlaß, die sich im Auftreten von Kurvenscharen bemerkbar machen. Dabei

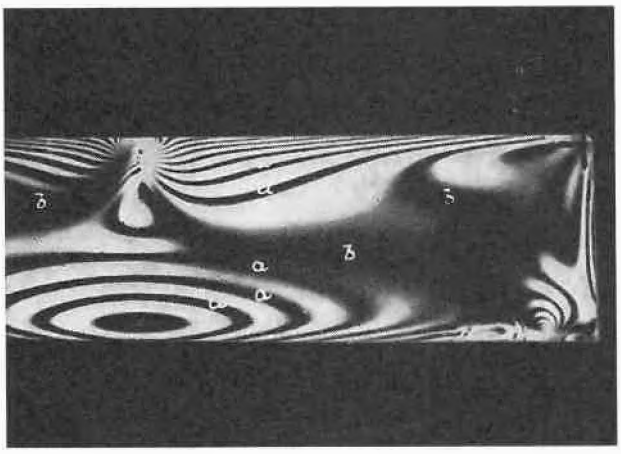


Abb. 2. Isochromaten *(a)* und Isoklinen *(b)* in einem auf Biegung beanspruchten Stab aus homogenem Kunststoff

sind die Isoklinen von den Isochromaten zu unterscheiden (Abb. 2).

Jede *Isokline* stellt den geometrischen Ort aller Punkte dar, für den die beiden Hauptspannungen bezüglich einer an sich frei wählbaren Bezugsrichtung gleiche Winkel einschließen. Aus einer Schar von Isoklinen, die durch Drehung der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes bezüglich des Versuchskörpers erzeugbar ist, läßt sich das Netz der Spannungstrajektorien aufzeichnen, der Kurven also, welche als orthogonales System die *Richtungen* der Hauptspannungen festlegen.

Die *Isochromaten* anderseits sind die geometrischen Orte aller Punkte, in denen die Differenz $\sigma_1 - \sigma_2$ der beiden Hauptspannungen oder, damit gleichbedeutend, die maximalen Schubspannungen konstant sind. Da diese Differenz von Isochromate zu Isochromate um einen gleichen, durch Eichversuche zu ermittelnden Betrag zunimmt, ist ihr Gradient um so größer, je näher die Isochromaten beieinanderliegen. Ihre Anzahl längs einer bestimmten Strecke ist proportional $\sigma_1 - \sigma_2$ bzw. proportional der maximalen Schubspannung τ_{max}.

Isoklinen und Isochromaten erlauben aufgrund bestimmter Auswerteverfahren für beliebige Punkte des Versuchskörpers Richtung und Größe der dort bestehenden Hauptspannungen festzulegen und damit das gesamte Spannungsfeld darzustellen. Darauf kann hier nicht eingegangen werden, es sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen[2].

Die vorliegende Untersuchung hatte nun das Ziel, folgende Fragestellung zu beantworten:

Nach dem bisher Gesagten ist durch spannungsoptische Verfahren das Spannungsfeld aufzufinden, das sich im Innern eines mechanisch beanspruchten, aus einem homogenen Werkstoff bestehenden Prüfkörpers aufbaut. Grundlage dafür bilden die Kurvenscharen der Isoklinen und Isochromaten.

Wie ändert sich nun bei der spannungsoptischen Untersuchung dieses Kurvensystem, wenn in die untersuchten Prüfkörper Schichten eingefügt werden, die aus einem Werkstoff mit einem stark verschiedenen E-Modul bestehen, wenn also im hier besprochenen Falle in Biegestäbe aus Kunstharz Schichten aus Glasgewebe eingelagert sind?

Derartige geschichtete Prüfstäbe können als grob vergrößerte Modelle glasgewebeverstärkter Schichtstoffe angesehen werden. Die Auswertung derartiger Modellversuche sollte also Aufschluß darüber geben können, wie sich der Kraftfluß im Innern der Schichtstoffe vollzieht, welche Spannungs- bzw. Kraftverteilung zwischen Glasfaser und Kunstharz sich bei Belastung einstellt.

Die folgenden Isochromatenbilder, die zwecks Ausschaltung der Isoklinen im zirkulär polarisierten, monochromatischen Licht einer Natriumdampflampe im Dunkelfeld aufgenommen sind, zeigen zunächst (Abb. 3) einen in der Mitte belasteten Biegestab aus einem homogenen Epoxy-Gießharz. Dieses Bild möge als Vergleich dienen für die zwei folgenden Aufnahmen:

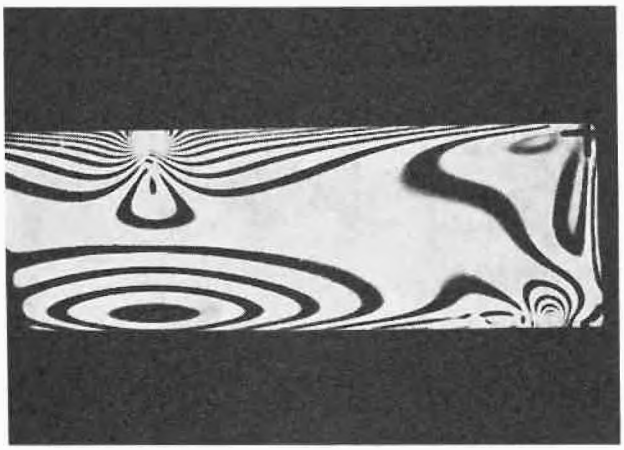


Abb. 3. Isochromatenbild eines auf Biegung beanspruchten Stabes aus homogenem Kunststoff

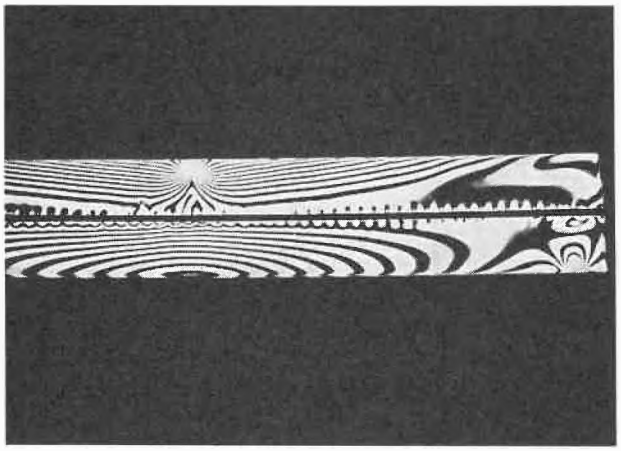


Abb. 4. Isochromatenbild eines auf Biegung beanspruchten Stabes aus Kunststoff mit Glasgewebeeinlage in der Stablängsachse

Biegestab mit einer Glasgewebeschicht in der Biegemittelzone, d.h. in der neutralen Schicht. Die Längsfasern dieser Schicht sind im homogenen Stab spannungsfrei, $\sigma_{xx} = 0$. Auf Seite der belastenden Einzelkraft treten gegen den Stabrand zunehmende Druckspannungen in Erscheinung, auf der Gegenseite die entsprechenden Zugspannungen. Anderseits erreichen die durch die Querkräfte bedingten Schubspannungen in der neutralen Schicht ihr Maximum, $\tau_{xy} = \tau_{yx} = \tau_{max}$. Die Spannungstrajektorien schneiden demzufolge die Mittellinie im Winkel von 45°.

Biegestab mit zwei Glasgewebeeinlagen symmetrisch zur Mittellinie in einer Distanz von 1/3 der gesamten Stabhöhe. In einem Querschnitt eines entsprechenden Biegstabes aus einem homogenen Werkstoff werden bei dieser Anordnung etwa 33% der maximalen Randspannung als Normalspannung σ_{xx} und etwa 89% der in der neutralen Schicht auftretenden maximalen Schubkraft τ_{max} übertragen.

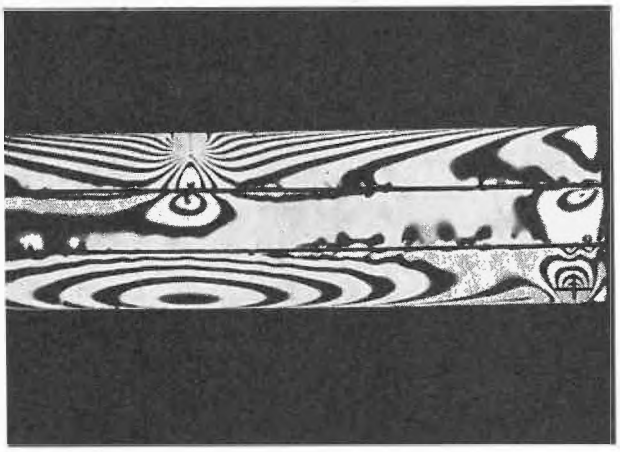


Abb. 5. Isochromatenbild eines auf Biegung beanspruchten Stabes aus Kunststoff mit zwei, symmetrisch zur Stablängsachse eingelagerten Glasgewebeschichten

Aus diesen zwei Beispielen, die nur eine Auswahl aus vielen Versuchen sind, geht – vorläufig in qualitativer Hinsicht – hervor, daß die eingelagerten Glasgewebeeinlagen gegenüber einem Vergleichsstab aus einem homogenen Werkstoff eine sehr augenfällige Veränderung des Isochromatenbildes bewirken, was anderseits auf eine entsprechende Veränderung des Spannungsfeldes hindeutet. Es soll nicht verschwiegen werden, daß die numerische Auswertung derartiger Aufnahmen vorläufig nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet. Diese rühren davon her, daß es trotz vieler Anstrengungen bis jetzt noch nicht gelungen ist, die glasgewebeverstärkten Prüfstäbe in einer Weise herzustellen, daß sie in unbelastetem Zustande spannungsfrei sind, wodurch die Aufnahme der Isoklinen und die Bestimmung der Interferenzordnung der Isochromaten sehr erschwert und unsicher wird. Das Vorhandensein solcher von der Herstellung der Prüfkörper herrührender inneren Materialspannungen läßt sich in bekannter Weise durch Kompensationsversuche leicht nachweisen und wertmäßig bestimmen.

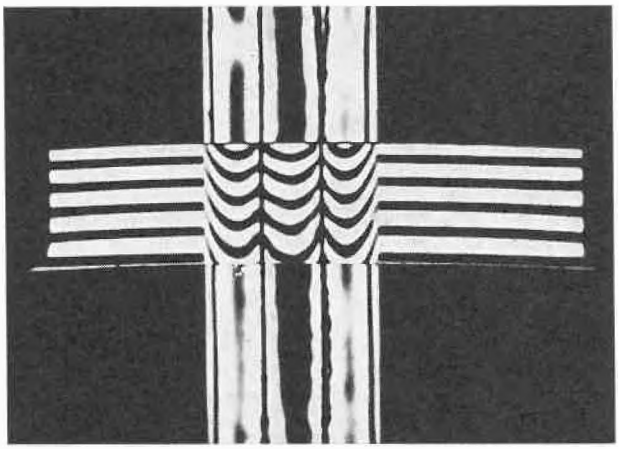


Abb. 6. Kompensationsversuch zur Darstellung der Eigenspannungen in unbelastetem Zustande. Prüfstab wie in Abb. 5, Kompensationsstab aus Plexiglas

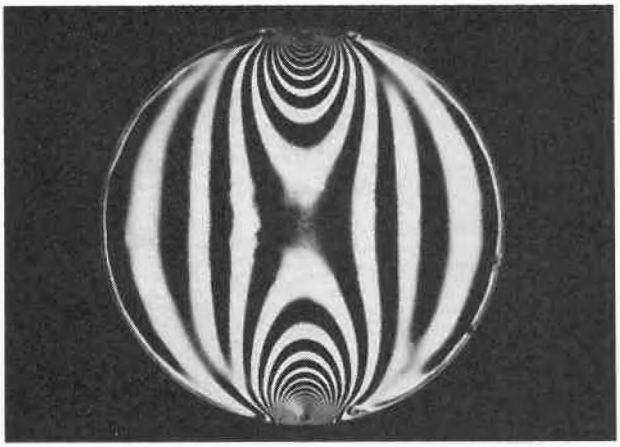


Abb. 7. Isochromatenbild einer längs eines Durchmessers auf Druck beanspruchten Scheibe aus homogenem Kunststoff

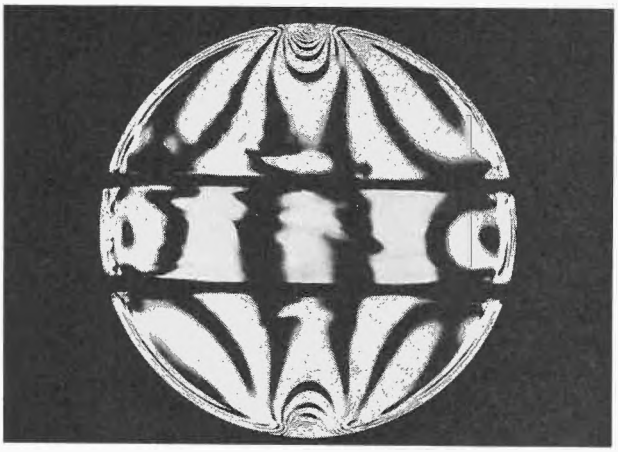


Abb. 8. Isochromatenbild einer Scheibe aus Kunstharz mit zwei quer zur Druckrichtung eingelagerten Glassträngen

Diese Schwierigkeiten führten dazu, neben den hier behandelten Biegestäben auch anders gestaltete Prüfkörper in die Untersuchung einzubeziehen, die eher Gewähr bieten sollten, sich frei von Eigenspannungen herstellen zu lassen. So z. B. runde, längs einem Durchmesser auf Druck beanspruchte Scheiben. Die Spannungsfelder, die sich in belastetem Zustande aufbauen, sind spannungsoptisch gut erfaßbar und hinsichtlich ihrer Auswertung bereits beschrieben[3]. Werden in derartige Scheiben Glasstränge oder Glasgewebe eingelagert, so werden sehr eindrückliche Veränderungen im Isochromatenbild bemerkbar, deren Auswertung ebenfalls zu einer Klärung der Spannungsverteilung in Schichtstoffen führen sollte. Diese Untersuchungen werden noch weitergeführt.

Die beschriebenen Modelle sind aus Araldit®-Gießharzen bzw. Laminierharzen der CIBA Aktiengesellschaft in Basel hergestellt worden. Der Autor ist dieser Firma für die Überlassung von Versuchsmaterial zu bestem Danke verpflichtet.

Literatur

1. H. HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Verlag Springer, Berlin 1961.
2. H. WOLF, *Spannungsoptik*, Verlag Springer, Berlin 1961.
L. FÖPPL und E. MÖNCH, *Praktische Spannungsoptik*, Verlag Springer, Berlin 1950.
A. KUSKE, *Einführung in die Spannungsoptik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1959.
3. H. T. JESSOP und F. C. HARRIS, *Photoelasticity*, Clever-Hume Press, London 1949.

® Registrierte Wortmarke der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Polyurethane als Grundlage für elastomere Fasern*

Von H. RINKE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Polyurethanes as a basis for elastomeric fibres. Polyurethanes suitable for highly elastic threads consist of hard and soft segments linked by urethane bonds. The structural principle and the reactions leading to the synthesis of such polymers as well as the extrusion to threads are discussed. The specific property of these DMF-soluble polymers—of forming network-like, crystalline structures on elongation, without any actual covalent sites of crosslinking—is emphasized, and also the changes of the elastic properties achievable by variations in the soft and hard segments.

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz).

Seit der Erfindung der großen Typen synthetischer Fäden aus Polyamiden, Polyestern und Polyacrylen am Ende der dreißiger Jahre durch W. H. CAROTHERS, P. SCHLACK, J. R. WHINFIELD und H. REIN ist in der Welt eine riesige Erzeugung für diese Synthetics aufgebaut worden. Ihre Gesamtmenge erreichte 1966 2250000 Tonnen.

Neben dieser imposanten – 91% der Gesamtmenge der Synthetics umfassenden – Menge wurden noch etwa 220000 Tonnen andere synthetische Fäden auf der Basis des Polyvinylchlorids, des Polyvinylalkohols und vor allem der Polyolefine (Polyäthylen und Polypropylen) hergestellt. In diese Gruppe synthetischer Fäden gehören

auch die in den letzten Jahren als wertvolle Ergänzung des vielgestaltigen Fadenangebotes entwickelten Polyurethan-Elastomerfäden, über die wir hier Näheres erfahren wollen.

Wenn auch exakte Kenntnisse über die Weltproduktion dieser Elastomerfäden nicht vorhanden sind, so kann man aber abschätzen, daß der Wert der im Augenblick erzeugten Polyurethan-Elastomerfäden mehr als ein Drittel des Wertes aller unter der Bezeichnung «andere» synthetische Fäden genannten Fäden ausmacht, was als Kriterium für die Bedeutung dieser Fadengattung in textiltechnischer wie auch wirtschaftlicher Beziehung dienen soll.

Bis vor wenigen Jahren waren für hochelastische Fäden Kautschuk oder entsprechende Dien-Polymerisate unangefochtene Rohstoffe. Infolge der geringen Alterungsbeständigkeit, der niedrigen Scheuer- und Abriebfestigkeit und der noch relativ dicken Einzelfäden konnten aber Gummifäden im wesentlichen nur für solche Gewebe eingesetzt werden, die eine hohe Kompressionskraft besitzen und dadurch einen hautengen Sitz ermöglichen, wie er z. B. von Miederwaren bekannt ist. Man bezeichnet dieses Verhalten mit dem Terminus technicus «power stretch».

Der sich immer stärker äußernde Wunsch nach praktischer und bequemer Kleidung mit einem gewissen elastischen Charakter, dem sogenannten «Comfort-Stretch», regte eine intensive Bearbeitung des Problems der Herstellung von elastischen Fäden und Geweben auf vollsynthetischer Basis an.

Die Entwicklung hochelastischer, segmentierter Elastomerfäden auf Polyurethanbasis – im amerikanischen Sprachraum als «Spandex»-Fäden bezeichnet – bewirkte aufgrund deren ungewöhnlichen Kombination vorzüglicher Eigenschaften eine außerordentliche Belebung der Produktion von Textilien mit elastischem Charakter. Durch ihre hohe Festigkeit, Elastizität und Alterungsbeständigkeit konnten die Polyurethan-Elastomerfäden nicht nur in die klassischen Reservate der Gummifäden, z. B. das Gebiet der Miederwaren, eindringen, sondern haben in Form feintitriger Fäden besonderes Interesse zur Herstellung von Textilien mit «Comfort-Stretch» gefunden.

Diese Fäden besitzen neben großer Festigkeit hohe elastische Rückstellkräfte – wenn man sie ausdehnt –, verbunden mit ausgezeichneter elastischer Erholung, vor allem bei Dauerbeanspruchung durch Wechseldehnungen. Sie sind ferner beständig gegen die meisten Lösungsmittel und Öle, weitgehend unempfindlich gegen Sauerstoff und – was sehr wichtig ist – mit einer Reihe von Farbstoffen leicht anfärbbar.

Im folgenden werden die chemischen Grundlagen zur Herstellung von Polyurethanen besprochen, die infolge ihres eigenartigen Aufbaus hochelastische Eigenschaften besitzen.

Mit dem von O. Bayer und seinen Mitarbeitern in den enddreißiger Jahren entwickelten Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren[1] läßt sich der Aufbau von Elastomeren, die – aus Gründen, die wir im Verlauf dieses Referates eingehender besprechen wollen – eine segmentierte Struktur besitzen sollen, in wirklich gezielter Weise durchführen. Daher wird dieses Verfahren für die Synthese von Polyurethan-Elastomer-Fäden ganz generell verwendet[2], vor allem auch deshalb, weil die rein additiv verlaufende Polyurethanreaktion hinsichtlich der Wahl der Ausgangsmaterialien wie auch der Abwandlung der Verfahrensschritte überaus variationsfähig ist.

Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren

$$n \cdot HO{-}R{-}OH + n \cdot O{=}C{=}N{-}R_1{-}N{=}C{=}O$$

Dialkohol | Diisocyanat

$$\downarrow$$

$$-[-O{-}R{-}O{-}CO{-}HN{-}R_1{-}NH{-}CO-]_n-$$

Polyurethan

$$n \cdot H_2N{-}R{-}NH_2 + n \cdot O{=}C{=}N{-}R_1{-}N{=}C{=}O$$

Diamin | Diisocyanat

$$\downarrow$$

$$-[-HN{-}R{-}NH{-}CO{-}HN{-}R_1{-}NH{-}CO-]_n-$$

Polyharnstoff

Abb. 1

Grundprinzip des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens ist die Addition von Diisocyanaten an bifunktionelle Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, zu denen z. B. Dialkohole oder Diamine gehören. Das Endergebnis dieser Addition sind hochmolekulare *Polyurethane* oder *Polyharnstoffe*.

So entsteht bekanntlich aus Hexan-1,6-diisocyanat und 1,4-Butandiol ein lineares, hochkristallines Polyurethan mit polyamidähnlichen Eigenschaften, z. B. der irreversiblen Ausstreckbarkeit um mehrere hundert Prozent, das wegen seiner hohen Biegesteifigkeit als Borstenmaterial technische Verwendung findet.

Ersetzt man dagegen bei der Polyadditionsreaktion einen großen Anteil des kurzkettigen Butandiols durch *langkettige*, niedrigschmelzende und wenig zur Kristallisation neigende Dihydroxylverbindungen, so wird das kristalline, starre Gefüge des eben geschilderten Polyurethans durch die amorphen höhermolekularen Dihydroxylverbindungen, die wie weiche Einlagerungen wirken, so weit aufgelockert, daß sich solche linear gebaute Polyurethane – infolge der nun segmentierten, blockkopolymerartigen Struktur mit aufeinanderfolgenden «weichen» und «harten» Anteilen – um mehrere hundert Prozent ausdehnen lassen, wenn auch die elastischen Eigenschaften in diesem Falle noch unbefriedigend sind.

Als langkettige Bishydroxylverbindungen, deren günstige Molekulargewichte zwischen 1000 und 4000 liegen, eignen sich z. B. *Polyester*, die durch thermische Konden-

[1] O. Bayer, *Angew. Chem. 1948*, 257–72.
[2] H. Rinke, *Chimia 1962*, 93–105; *Angew. Chem. 1962*, 612–7; H. Oertel, *Melliand Textilber. 1965*, 51–9.

sation von Dicarbonsäuren mit einem geringen Überschuß von Dialkoholen oder auch durch eine Polymerisationsreaktion aus Lactonen hergestellt werden können. Aber auch *Polyäther*, die durch ringöffnende Polymerisation von Epoxyden oder zyklischen Äthern, wie Tetrahydrofuran, entstehen, sind hervorragend geeignet. Typische Beispiele sind Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol oder auch Mischungen anderer Glykole, wie 1,4-Butandiol, Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol und Polyäther, wie der aus Polytetramethylenätherdiol.

Die Synthese qualitativ wertvoller Polyurethan-Elastomerer wird in mehreren Stufen durchgeführt, wobei der erste Schritt der Vorbereitung zur Verknüpfung der langen Polyäther oder Polyester – kurz Makroglykole genannt – über Urethangruppen an harte Segmente dient.

Zu diesem Zweck wird das Makroglykol, das in Abb. 2 symbolisch als Schlangenlinie zwischen den endständigen OH-Gruppen dargestellt ist – und dieses Symbol wird nun für das «weiche Segment» beibehalten –, mit einem Überschuß an Diisocyanaten in ein sogenanntes *Makrodiisocyanat* übergeführt, das neben den nun gebildeten Urethangruppen endständige Isocyanatgruppen besitzt.

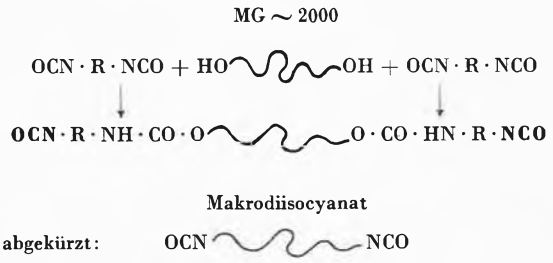


Abb. 2

Für diesen Verfahrensschritt eignen sich infolge ihrer hohen Reaktionsfähigkeit insbesondere *aromatische* Diisocyanate, die zudem den Vorteil haben, technisch leicht zugänglich zu sein.

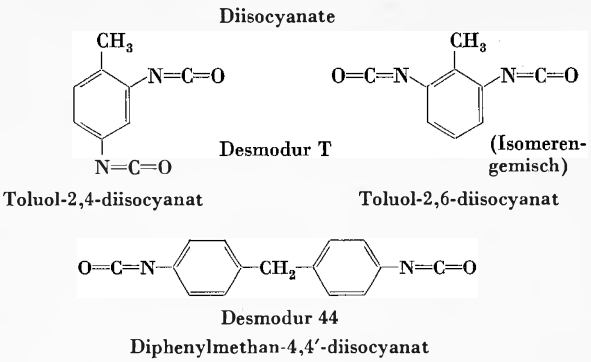


Abb. 3

Läßt man z. B. 1 Molekül Makroglykol mit 2 Molekülen eines aromatischen Diisocyanates reagieren, so lagert sich statistisch im Mittel je ein Diisocyanat an eine der OH-Endgruppen an (Abb. 4 oben).

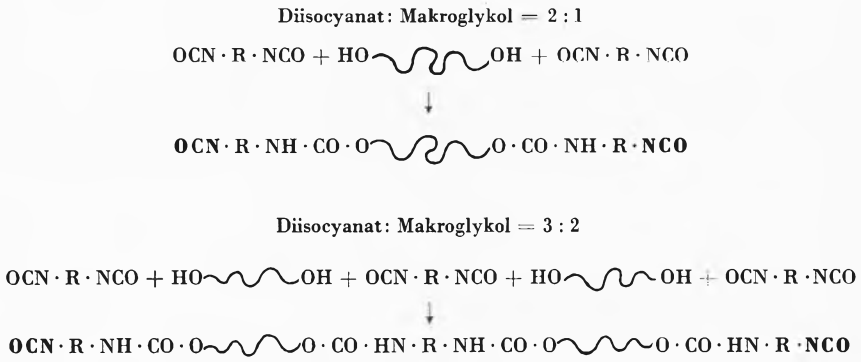


Abb. 4

Bei Verringerung der Diisocyanatmenge können sich aber höhermolekulare Diisocyanate bilden, die innerhalb ihrer langen Ketten *weitere* Urethangruppen enthalten, wie es z. B. in dem Grenzfall von 3 Mol Diisocyanat und 2 Mol Makrodiol dargestellt wird.

Unter Bildung von insgesamt vier Urethangruppen innerhalb der nun gebildeten Polymerenkette kann das Molekulargewicht des Makrodiisocyanates auf diese Weise mehr als verdoppelt werden. Von dieser Molgewichtsvergrößerungsmöglichkeit – unter gleichzeitiger Ausbildung zusätzlicher Urethangruppen – macht die praktische Polyurethansynthese sogar häufigen Gebrauch.

Zusätzlich wird aber bei der Bildung des Makrodiisocyanates auch der Fall eintreten können (besonders bei solchen Diisocyanaten, deren NCO-Gruppen gleiche Reaktivität besitzen wie z. B. im Diphenylmethan-4,4-diisocyanat), daß *beide* Isocyanatgruppen eines solchen Diisocyanates gemeinsam mit OH-Endgruppen reagieren. Da durch diese Reaktion einige Isocyanatgruppen schon vorzeitig unter Bildung von Urethangruppen und damit unter Molekularvergrößerung reagiert haben (wie in dem Grenzfall auf der unteren Hälfte von Abb. 4),

stehen für eine gewisse Diisocyanatmenge keine OH-Gruppen mehr zur Verfügung, an die sie sich anlagern könnten. In diesem Fall enthält dann das Makrodiisocyanat auch noch freies, nicht umgesetztes Diisocyanat, wodurch eine Reihe von elastischen Eigenschaften, insbesondere die Spannkräfte in dem fertigen Elastomer, beeinflußt werden können.

Im letzten und wichtigsten Syntheseschritt wird das eben abgehandelte Makrodiisocyanat mit niedermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen unter «Kettenverlängerung» zum hochmolekularen Elastomer umgesetzt. Dafür geeignete Kettenverlängerer können Dialkohole, Diamine, Hydrazin oder Bishydrazide sein.

So entsteht beispielsweise durch Einrühren von etwas weniger als äquivalenten Mengen von Butandiol in eine Makrodiisocyanatschmelze unter «Glykolverlängerung» ein Polyurethan, das bereits beachtliche elastische Eigenschaften aufweist und das infolge seines thermoplastischen Verhaltens bei Temperaturen um 200 °C zu Fäden extrudiert werden kann. Nach der thermoplastischen Verformung kann dann die geringe Menge der bisher noch nicht in Reaktion getretenen Isocyanatgruppen des Makrodiisocyanates – während einer länger dauernden Behandlung bei gesteigerten Temperaturen – unter Vernetzung des Polymeren reagieren. Bei dieser Temperaturbehandlung können sich aber auch schon gebildete Urethangruppen wieder spalten –, wobei sich zwischenzeitlich NCO-Gruppen bilden – die sich dann in weiteren Nebenreaktionen an schon vorhandene Urethangruppen anlagern, wodurch der Vernetzungsgrad erheblich variiert werden kann.

Obwohl die sogenannte «Glykolverlängerung» technisch für elastische Produkte von großer Bedeutung ist, sind wesentlich höher schmelzende Elastomere durch die Kettenverlängerungsreaktion der Makrodiisocyanate mit Diaminen, Hydrazin oder Bishydraziden zugänglich. Dabei bilden sich mit Diaminen *Polyharnstoff*-urethane oder *Polybisharnstoff*-urethane im Falle der Umsetzung mit Hydrazin oder auch Bis-hydraziden (Abb. 5).

Da Verlängerer dieser Art, auch solche mit nur geringer Basizität, erheblich schneller mit Makrodiisocyanaten reagieren als z. B. Dialkohole, ist eine genaue Regelung dieser Kettenverlängerungsreaktion erforderlich, um möglichst hochmolekulare Elastomere mit gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren.

Im allgemeinen läßt sich diese subtile Reaktion nicht mehr in der Schmelze ausführen, da die Harnstoffgruppen bei den erforderlich hohen Temperaturen nicht mehr stabil sind. Da schon frühzeitig[3] gefunden wurde, daß sich Polyurethan-Elastomere vom Typ des *Vulkollan*® in hochpolaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid auflösen lassen und ferner, daß sich in solchen Lösungsmitteln die Kettenverlängerungsreaktion von Makrodiisocyanaten mit den schnell reagierenden, basischen Kettenverlängerern auch direkt durchführen läßt – wobei hochviskose, spinnbare Lösungen entstehen –, bot sich diese Verfahrensweise für die Herstellung erstklassiger Elastomerfäden sofort an. Im allgemeinen erhält man hochviskose Lösungen in Dimethylformamid mit guten Spinneigenschaften dann, wenn das hochmolekulare Makrodiisocyanat mit im wesentlichen äquivalenten Mengen eines der schon erwähnten Kettenverlängerungsmittel in praktisch linear verlaufender Reaktion umgesetzt wird.

Solche Lösungen können im *Naßspinnprozeß* in wäßrige Fällbäder gesponnen werden, wobei unter Entzug des Lösungsmittels die Koagulation zum elastischen Faden eintritt. Der elastische Faden kann mit einer mäßigen Geschwindigkeit – zwischen 5 und 30 m/min – direkt aufgespult werden und erhält durch eine Nachbehandlung in heißem Wasser oder in Heißluft seine optimalen Eigenschaften.

Im sogenannten *Trockenspinnprozeß* werden diese viskosen Elastomerlösungen durch Mehrlochdüsen in senkrecht stehende, beheizte Spinnschächte gesponnen und unter Verdampfen des Lösungsmittels in die Faden-

[3] DBP 888766 (1951), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: W. Brenschede.

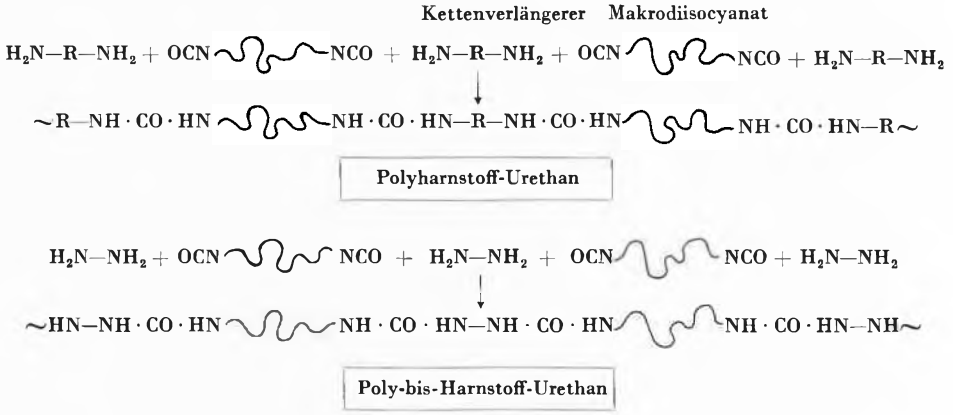


Abb. 5

form übergeführt. Infolge der kurzen, durch die hohe Spinngeschwindigkeit bedingten Verweilzeit der Fäden in diesen Schächten können nur Fäden mit relativ dünnen Einzelkapillaren gesponnen werden, um eine vollständige Austrocknung zu gewährleisten. Durch Zusammenfassung entsprechend vieler Einzelkapillaren lassen sich auf diese Weise Fäden mit gewünschtem Gesamttiter von etwa 20 bis 3000 den herstellen, wobei die Spinngeschwindigkeiten mit 200 bis 600 m/min erheblich größer sind als bei den übrigen Verfahrenstechniken, die für die Herstellung von Elastomerfäden jetzt bekanntgeworden sind. Infolge der Oberflächenhaftung frisch gesponnener Fäden vereinigen sich die Einzelkapillaren bei gegenseitiger Berührung zu einem «Quasi-Monofilfaden» von charakteristischer Struktur, der sich grundsätzlich von einem monofilen Gummifaden mit «kompaktem» Querschnitt unterscheidet und ansprechenden textilen Charakter hat.

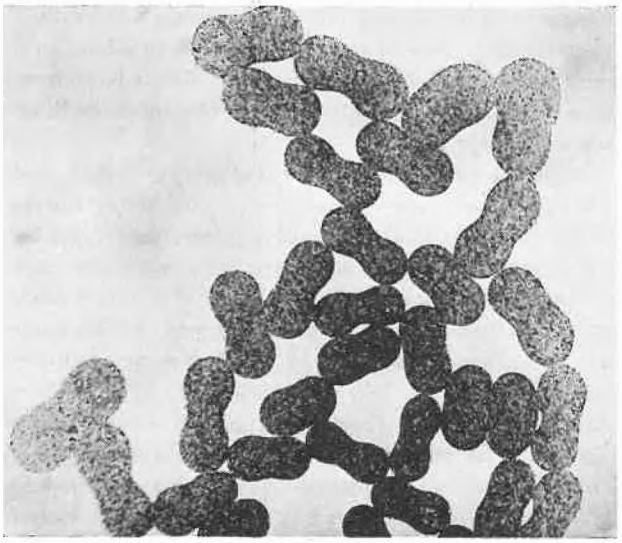


Abb. 6

Abb. 7: Farbdia (wird hier nicht wiedergegeben)

In Abb. 6 sind die hantelförmigen Querschnitte solcher Elastomerfäden dargestellt, während Abb. 7 Querschnitte von elastischen Fäden innerhalb eines gefärbten Gewebes aus Perlonfäden zeigt, was andeuten soll, in welch glücklicher Weise sich diese recht verschiedenen textilen Materialien ergänzen können.

Obwohl sich dieses Referat nur mit den mehr oder weniger rein linear aufgebauten, in Dimethylformamid löslichen Polyurethan-Elastomerfäden beschäftigen will, soll zur Vervollständigung der Beschreibung der zu elastischen Fäden führenden Reaktionen noch erwähnt werden, daß eine Reihe von Spandex-Fadentypen auch kovalente chemische Querverbindungen enthalten können, wodurch diese Substanzen unlöslich-vernetzt sind. Da eine Verformung solcher Elastomeren über die Lösung nicht mehr möglich ist, nutzt man die in Sekundenbruchteilen ablaufende Umsetzung zwischen Makrodiisocyanat und aliphatischen Polyaminen während der Verformung zum Elastomerfaden aus. Bei diesem «chemischen Spinnprozeß» wird das Makrodiisocyanat, das ausreichende Viskosität besitzen muß – und deshalb wohl auch noch polyfunktionelle Eigenschaften hat –, in ein Bad mit dem Kettenverlängerer eingesponnen, wobei sich unter sofortiger Isocyanat/Amin-Reaktion an der Oberfläche des aus der Düse austretenden Makrodiisocyanat-Fadens schlauchartig eine relativ feste Haut aus Polyharnstoff-urethan bildet, die eine Handhabung des Fadens ermöglicht. Das noch flüssige Innere des Fadens wird dann durch Aushärten in Wasser oder Aminbädern verfestigt, was allerdings erhöhte Temperaturen und längere Zeit erfordert.

Selbst die von der Vulkanisation des Kautschuks her bekannte Vernetzung mit Schwefel wird bei gewissen Polyurethanen praktiziert, die dann für diesen Vulkanisationsprozeß notwendige C=C-Doppelbindungen enthalten müssen. Auf diese Weise sind bisher aber nur relativ dicke Fäden erhältlich, die mit Hilfe der bei Gummi angewandten Technik aus Folien geschnitten werden. Selbstverständlich sind solche Polyurethane, die kovalente Vernetzungsbindungen enthalten, völlig unlöslich.

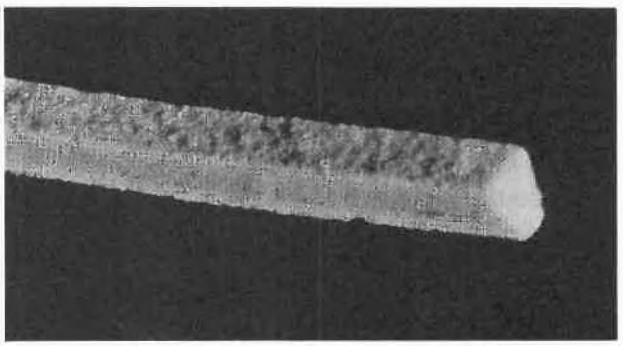


Abb. 8. Aus Bahnen geschnittener Elastomerfaden mit eckigem Querschnitt

Gehen wir jetzt wieder zu den in Dimethylformamid löslichen, weitgehend linear gebauten, unvernetzten Polyurethanen zurück und versuchen, das gerade bei diesen Substanzen besonders eigenartige Phänomen der Hochelastizität zu erklären. Aus dem Bildungsschema ergibt sich, daß die nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren erhältlichen Substanzen ***Blockkopolymere*** sind, mit Segmenten unterschiedlicher Eigenschaften. Und zwar wechseln sich längere «weiche», bewegliche Segmente mit relativ kurzen «harten», hochschmelzenden Segmenten in steter Folge ab, wie es in Abb. 9 verdeutlicht wird.

In der oberen Bildhälfte sind die Enden zweier Makrodiisocyanate über einen Kettenverlängerer zusammen

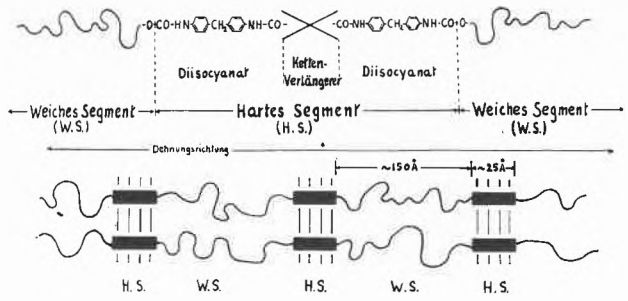


Abb. 9

verbunden. Dieser Teil der Polymerenketten soll als «Hartes Segment» bezeichnet werden, während die als «Weiches Segment» bezeichneten Schlangenlinien die Makroglykole, also Polyester und Polyäther, darstellen. In der unteren Bildhälfte ist dieses Segmentsystem – – symbolisch vereinfacht – noch einmal dargestellt, wobei das «harte Segment» durch ein schwarzes Rechteck bezeichnet wird.

Da die weichen Segmente aufgrund der bisher meistens benutzten Rezepturen den größten Teil der Polyurethansubstanz ausmachen, um etwa 80%, bestimmt die Art der «weichen» Segmente einige wichtige elastische Eigenschaften, vor allem die Flexibilität. Damit z. B. die elastische Rückkehr nach Deformation auch bei tieferen Temperaturen unbehindert schnell erfolgen kann, d. h. eine möglichst hohe Elastizität bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt, sollten die als weiche Segmente dienenden Polyester bzw. -äther einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt haben und nur geringe Neigung zur Kristallisation besitzen. Andererseits sollte bei sehr hohen Dehnungen – infolge der Parallelisierung der Molekülketten – eine vorübergehende Dehnungskristallisation dieser weichen Segmente (etwa für die Dauer der angelegten Spannung) eintreten, da hierdurch ein zusätzlicher Beitrag zur Reißfestigkeit der Polyurethan-Elastomeren möglich wird.

Über die unbedingte Notwendigkeit dieser Dehnungskristallisation, die insbesondere bei den streng regelmäßig aufgebauten Polytetramethylenäther enthaltenden Elastomeren anzutreffen ist[4], scheint man sich aber noch etwas in unklaren zu sein, da manche Elastomere, die z. B. aus Mischpolyestern mit statistischer Verteilung hergestellt wurden, eine solche Dehnungskristallisation praktisch nicht zeigen, aber trotzdem sehr gute elastische Eigenschaften besitzen.

Die «harten» Segmente haben – trotz ihrer relativ geringen Menge im Elastomeren von etwa 15 bis 20% – sehr weitgehende Funktionen, die ebenso für die elastischen Eigenschaften wie auch für das thermische Verhalten von größter Wichtigkeit sind. Da die praktisch verwendbaren Elastomeren Schmelztemperaturen von mindestens 200 °C und darüber aufweisen müssen, können nur ausgewählt hochschmelzende «harte» Segmente mit den «weichen» Segmenten kombiniert werden. Tatsächlich besitzen die aus aromatischen Diisocyanaten und Diaminen oder Hydrazin entstehenden Harnstoffe bzw. Bis-harnstoffe sehr hohe Schmelztemperaturen, etwa 250 °C, wie sich an Modellsubstanzen leicht nachweisen läßt. Eine stärkere Beeinflussung dieser hohen Schmelztemperaturen durch die wesentlich tiefer schmelzenden «weichen» Segmente ist – trotz ihrer großen Menge – aber nicht zu befürchten, weil die Schmelztemperatur (nach FLORY) lediglich durch das Molverhältnis bestimmt wird und nicht vom Gewicht der Komponenten abhängig ist.

Die interessanteste und zugleich bedeutendste Eigenschaft, die den «harten», hochschmelzenden Segmenten zuzuordnen ist, dürfte aber die Möglichkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CO- und NH-Gruppen benachbarter «harter» Kettensegmente sein. Es liegt daher sehr nahe, die mit Hilfe der Wasserstoffbrücken entstehenden Wechselwirkungen zwischen den «harten» Segmenten mit den kovalenten Querbindungen der in üblicher Weise vernetzten Elastomeren zu vergleichen; nur, daß es sich im Falle der Polyurethan-Elastomeren um *physikalische Haftstellen* oder *-bereiche* handelt, die sich so verhalten, als ob das Elastomere in üblicher Weise vernetzt wäre. Mit einigen Strukturbildern soll versucht werden, diese Vorstellung zu verdeutlichen, wobei nicht unerwähnt bleiben möchte, daß nicht alle der bisher vorliegenden Erkenntnisse in den Abbildungen gleichzeitig und im richtigen Verhältnis zueinander dargestellt werden konnten. Abb. 10 soll das Nebeneinander der kürzeren, harten und in einer gewissen Ordnung zueinander liegenden Segmente neben den längeren, mehr oder weniger verknäuelt

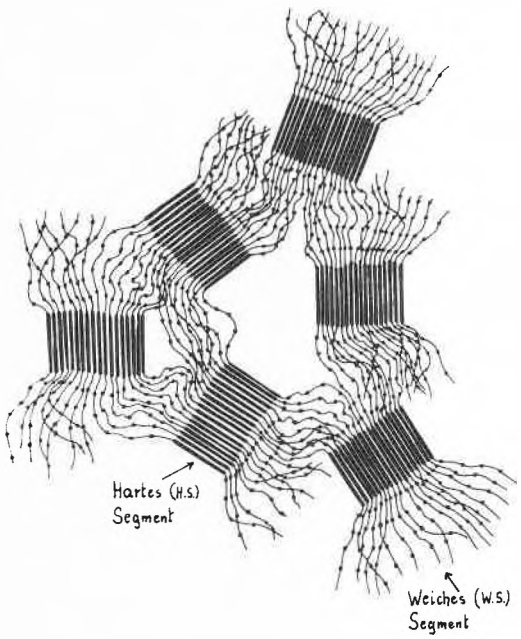


Abb. 10. Ungedehnt

[4] Nach Arbeiten von R. BONART, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, in Vorbereitung.

und verschlungenen weichen Segmenten zeigen. Die regelmäßigen Unterabstände in den weichen Kettenteilen – durch Punkte angedeutet – sollen ein Polyäther enthaltendes Elastomer versinnbildlichen, da die weichen Segmente bei diesen sehr regelmäßig aufgebaut sind. Dehnt man dieses System in Richtung der Pfeile in Abb. 11 um etwa 200%, so besteht die Möglichkeit, daß einige weiche Segmente vorzeitig gespannt werden – wobei Dehnungskristallisation auftreten kann –, und diese gespannten Segmente können dann auf die Lage der harten Segmente Einfluß nehmen, d.h. sie können diese unter bestimmten Voraussetzungen mehr oder weniger in die Dehnungsrichtung eindrehen.

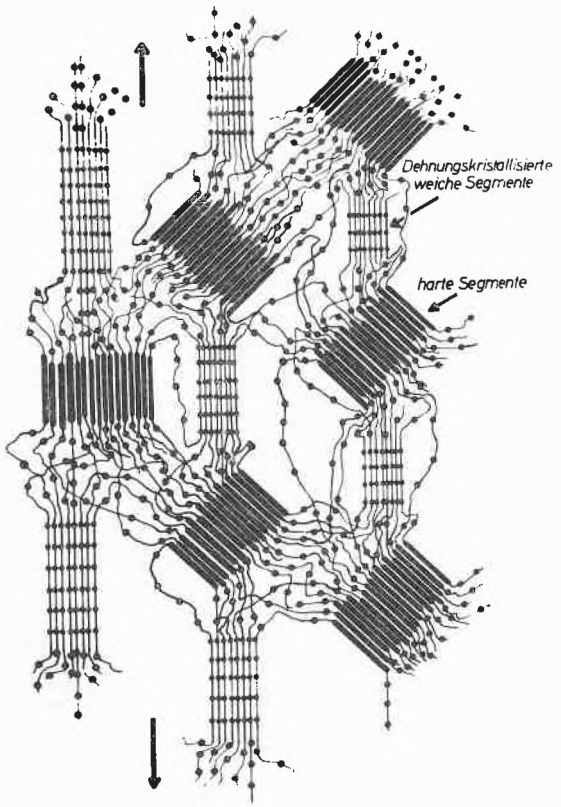


Abb. 11. Etwa 200% gedehnt

Dehnt man dieses System weiter – etwa bis auf 500% (Abb. 12) und taucht dann das Elastomer in diesem gespannten Zustand in heißes Wasser, dann verschwindet die Dehnungskristallisation weitgehend, wie sich durch Röntgenuntersuchungen nachweisen läßt.

Wie vor kurzem von R. Bonart gefunden[4] wurde, werden – insbesondere nach dem Verschwinden der Dehnungskristallisation durch Anwärmung – unter Verwendung kleinerer Röntgenstreuwinkel klar hervortretende Reflexe deutlich sichtbar, die den «harten» Segmenten zuzuordnen sind. Man kann aus diesem Befund den Schluß ziehen, daß sich die «harten» Segmente unter dem Einfluß der Spannung – ausgeübt von den weichen Segmenten – noch vollständiger in die Dehnungsrichtung eingedreht haben, wie es in Abb. 12 gezeigt wird.

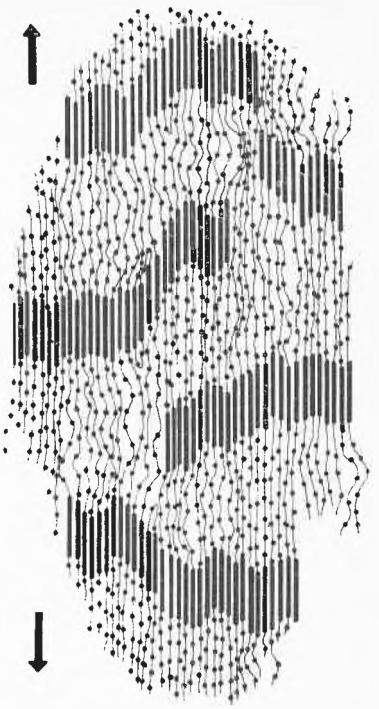


Abb. 12. Etwa 500% gedehnt
Bei 80 °C in Wasser unter Spannung relaxiert

Da die Lage dieser Reflexe einer Periode von etwa 12 Å entspricht, kann die naheliegende Annahme, diese Periode direkt auf eine Periodizität innerhalb der einzelnen «harten» Segmente zurückzuführen, nicht zutreffen, denn diese haben – wie in Abb. 9 schon gezeigt – nur eine Länge von etwa 25 Å und sind damit viel zu klein. Auch durch eine Hintereinanderlagerung der «harten» Segmente sind die eben erwähnten Reflexe, die bei kleineren Streuwinkeln entstehen, nicht zu deuten, da sich durch den erheblichen Raumbedarf der weichen Segmente, die durchschnittlich eine Länge von 150 Å besitzen, diese Reflexe nicht bilden könnten.

In Abb. 13 sind eine Reihe harter Segmente (aus Diphenylmethandiisocyanat und Äthylendiamin) mit ihren anhängenden weichen Segmenten so nebeneinander gezeichnet worden, daß die größtmöglichste Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen ersichtlich wird.

Aus Abb. 13 wird erkennbar, daß durch die scharf lokalisierten Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken seitlich benachbarte harte Segmente nicht willkürlich, sondern nur um definierte Beträge nach oben oder unten verschoben sein können. Dadurch kommen quer zur Dehnungsrichtung liegende ideal-periodische «kristalline» Gitterflächen zustande, deren Abstände untereinander – d.h. in Dehnungsrichtung – durch die Anordnung der Wasserstoffbrücken gegeben ist. Auf diese «kristallinen» Gitterflächen können die beobachte-

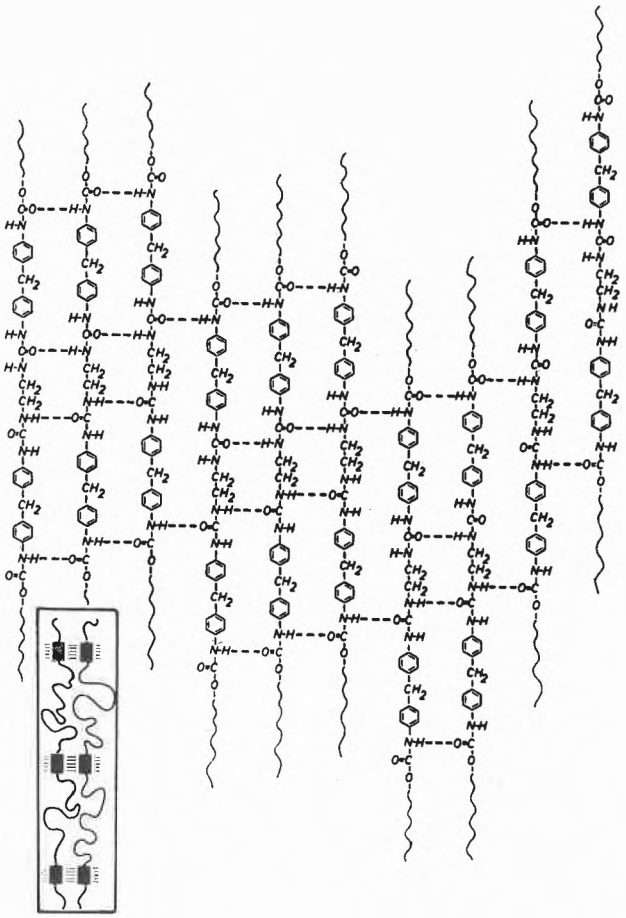


Abb. 13

ten Röntgenreflexe, die den harten Segmenten zugeordnet wurden, zwanglos zurückgeführt werden.

Selbstverständlich muß angenommen werden, daß neben dieser Hartsegmentvernetzung auch die weichen Segmente, zwar in geringerem Maße, über Van-der-Waals-Bindungen gegenseitigen Einflüssen ausgesetzt sind. Hierauf beruht z. B. der Arbeitsverlust, den man bei wiederholten Dehnungen dieser Elastomerfäden beobachtet, da die dabei nicht völlig verschwindende Van-der-Waals-Vernetzung der weichen Segmente beim Dehnen und Entlasten ständig umstrukturiert wird, und dabei wird Arbeit verbraucht.

Der eben besprochene Gedanke, die Haft- oder Vernetzungsbereiche der elastischen Polyurethane durch intermolekulare Wechselwirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären, hat wichtige Konsequenzen, die für die textile Anwendung dieser Fäden von großer Bedeutung sind.

Da mit steigenden Temperaturen die Festigkeit der «vernetzend» wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen in den «harten» Polyurethansegmenten stark abnimmt, können in den Elastomerfäden bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, besonders zwischen 130 und 190 °C, einige dieser physikalischen Haftstellen gelöst und nach Aufhebung der Spannung oder bei niedrigeren Temperaturen – zwar in anderer Anordnung – wieder zurückgebildet werden. Durch diese thermische Behandlung kann z. B. der Querschnitt der Fäden in Abhängigkeit von Spannung, Höhe und Dauer der Temperatureinwirkung vermindert und das elastische Verhalten, speziell das Kraft/Dehnungs-Verhalten, in weiten Grenzen beeinflußt werden. Diese «thermoplastische Verformbarkeit» – in der Technik auch Thermofixierbarkeit genannt – ist eine – bei Gummifäden unbekannte – typische Eigenschaft von Polyurethan-Elastomerfäden, die u. a. für die Formgebung von elastischen Textilien mit begrenzter Dehnbarkeit erhebliche Bedeutung hat.

Die hohe Reißfestigkeit und Abriebbeständigkeit der Polyurethan-Elastomerfäden, im Vergleich zu Gummifäden, dürfte eine weitere Konsequenz der «Vernetzung» über Wasserstoffbrücken in den «harten» Segmenten darstellen, denn unter der Einwirkung starker Zugkräfte können sich einige dieser physikalischen Haftstellen teilweise öffnen und nach Aufhebung der Spannung – unter Umständen nach kleinen Verschiebungen durch Umstrukturierung in den «harten» Segmenten – wieder schließen. Im Gegensatz dazu reißen stabile chemische, kovalente Vernetzungsbindungen (z. B. die Schwefelbrücken im Gummi) bei Überschreiten der Grenzspannung ab und können sich dann nicht wieder neu bilden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß dieses in der Hauptsache physikalisch wirkende Vernetzungssystem, dessen Regelmäßigkeit infolge der Segmentstruktur größer ist als die mehr oder weniger zufällige Anordnung der Vulkanisationsbrücken innerhalb der üblichen Gummisorten, die Herstellung hochelastischer Fäden mit hervorragenden Rücksprungkräften, selbst bei den feinsten Fadenstärken, gestattet. Die textilfreundlichen Eigenschaften, die gute Anfärbbarkeit und nicht zuletzt die hohe Abriebbeständigkeit dieser an sich weichen Fäden lassen es u. a. auch zu, diese Fäden im Gewebeverband im nicht umsponnenen Zustand zu verwenden, wodurch das Warengewicht sehr leicht gehalten werden kann, was dem Streben nach gesteigertem Komfort sehr entgegen kommt.

Da die Isocyanatchemie es in reichhaltigem Maße erlaubt, z. B. durch Variation der häufig leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und deren Menge, Einfluß auf die verschiedensten Eigenschaften der Endprodukte zu nehmen, dürfte es reizvoll sein, solche Zusammenhänge im Bereich der Polyurethan-Elastomeren, die für eine Fadenbildung in Frage kommen, an einigen Beispielen etwas näher kennenzulernen.

Sehen wir uns z. B. die Wirkung verschiedenartiger *weicher* Segmente auf das elastische Verhalten daraus hergestellter Elastomerer einmal an. Im Verlauf des Referates war schon darauf hingewiesen worden, daß nur solche Makroglykole als weiche Segmente Verwendung finden können, die sich bei Raumtemperatur genügend weit oberhalb ihrer Glastemperatur befinden und eine möglichst geringe Neigung zur Kristallisation besitzen.

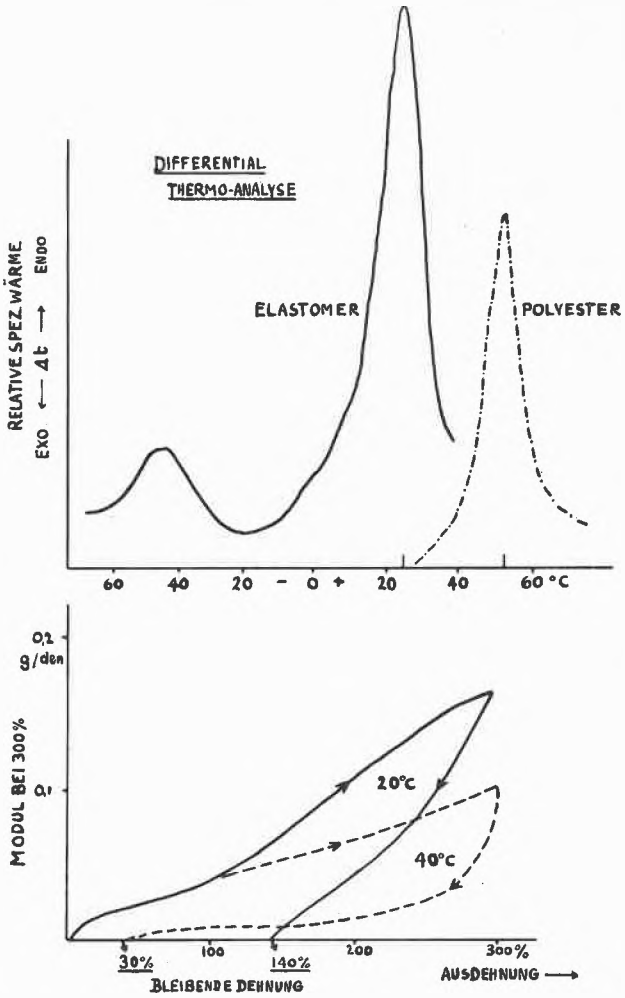


Abb. 14

In der oberen Hälfte der Abb. 14 wurde das Schmelzverhalten eines Polyesters aus 1,6-Hexandiol und Adipinsäure mit Hilfe der Differentialthermoanalyse untersucht. Trotzdem dieser Polyester kurz zuvor wiederholt aufgeschmolzen war, kann man an dem scharfen endothermen Peak der gestrichelten Kurve bei etwa 52 °C leicht erkennen, daß dieser Polyester eine erhebliche Kristallisationsneigung besitzt bei einer für Elastomere im allgemeinen zu hoch liegenden Temperatur. Das Differentialthermodiagramm des mit diesem Polyester und Diphenyl-methan-diisocyanat unter Kettenverlängerung mit Bishydrazid erhaltenen Elastomeren zeigt – bei etwas niedrigerer Temperatur – ebenfalls eine recht erhebliche Kristallisationsneigung an.

In der unteren Hälfte des Bildes wird das Hysteresis-Verhalten dieses Elastomeren dargestellt. Man erkennt sehr deutlich, daß dieses Elastomere nach einer Ausdehnung auf 300% bei Raumtemperatur keineswegs in seinen Anfangszustand zurückkehrt; denn nach vollständiger Entlastung ist dieses Material um 140% länger, als es ursprünglich war. Erhöht man nun die Temperatur während des Dehnungs- und Entlastungsvorganges auf 40 °C, so werden dadurch eine Reihe der durch die Kristallisationstendenz des Polyesters verursachten Vernetzungsbindungen gelöst. Als Folge davon sinkt der Modul beträchtlich, und die Rückstellkräfte nehmen erheblich zu und ermöglichen, daß die bleibende Dehnung auf ein wesentlich geringeres Ausmaß zurückgeht und sich damit dem Verhalten eines Elastomeren, das aus einem niedrig schmelzenden, wenig zur Kristallisation neigenden Polyester aufgebaut ist, nähert.

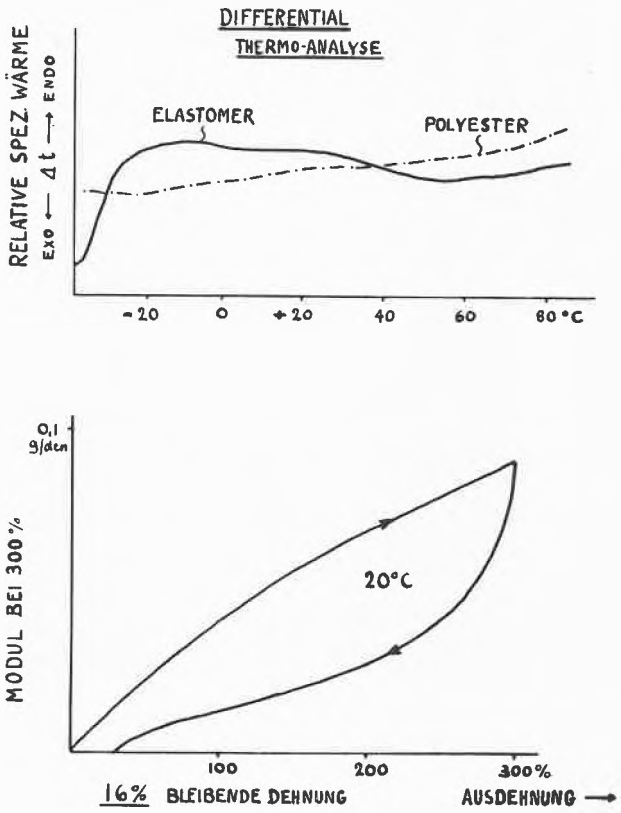


Abb. 15

An einem solchen Elastomeren, für dessen weiches Segment ein Polyester aus Neopentylglykol und Adipinsäure gewählt worden war, wurden die gleichen thermoanalytischen Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß weder der Polyester noch das daraus hergestellte Elastomer in dem untersuchten Temperaturbereich von −40 bis +80 °C irgendwelche Besonderheiten zeigen (Abb. 15). Bei einer Ausdehnung um 300% bei 20 °C hat dieses Elastomer den gleichen Modul wie das eben besprochene bei 40 °C und besitzt gleichzeitig recht gute Rückstellkräfte, da die bleibende Dehnung nur 16% beträgt.

Das eben beschriebene unterschiedliche Verhalten der weichen Segmente kann durch Untersuchung der durch die Dehnung innerhalb des Elastomeren verursachten Temperaturänderungen quantitativ erfaßt werden. Führt man die Dehnung einer Elastomerprobe in einem

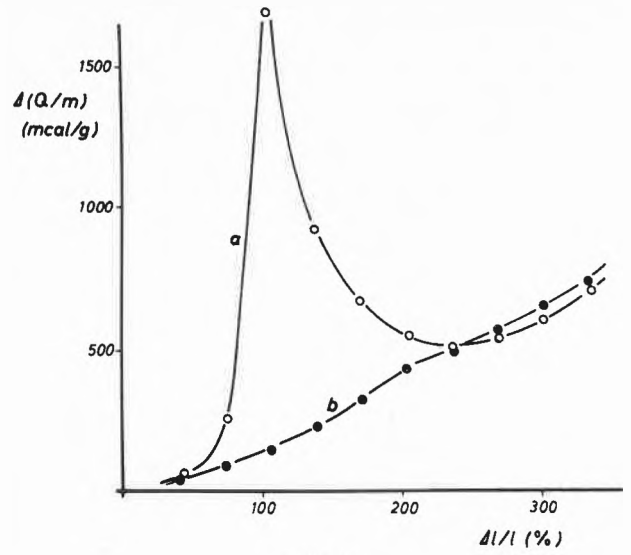


Abb. 16

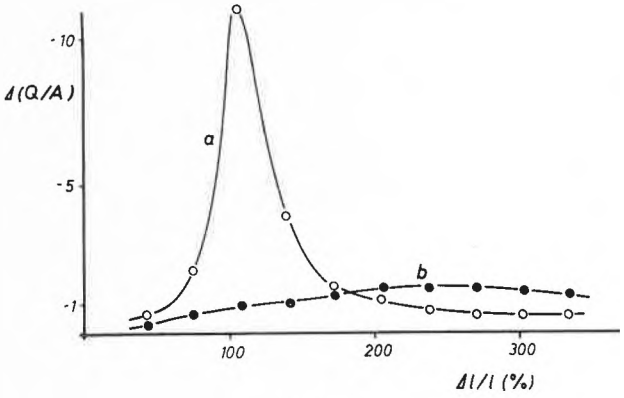


Abb. 17

Dehnungskalorimeter[5] schrittweise durch, so kann man neben den mechanischen auch die kalorischen Energieumsätze und damit auch die unterschiedliche Kristallisationsneigung der weichen Segmente[6] untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abb. 16 dargestellt.

Aufgetragen ist die exotherme Dehnungswärme für die einzelnen aufeinanderfolgenden Dehnungsteilschritte[7] in Abhängigkeit von der zurückgelegten Gesamtdehnung. Dabei beziehen sich die Kurven *a* und *b* auf die in den Abbildungen 14 und 15 behandelten Elastomertypen. Vor der dehnungskalorimetrischen Messung wurde das Elastomermaterial mehrfach um etwa 300% gestreckt und entlastet, da sich die Meßergebnisse der beiden Polymertypen dann besonders deutlich unterscheiden. Die starke dehnungsinduzierte Kristallisation zeigt sich bei Kurve *a* durch ein kräftiges Ansteigen der Wärmetönung und ein Durchlaufen eines Maximums. Das folgende Minimum zeigt an, daß die Dehnungskristallisation praktisch abgeschlossen ist, so daß der leichte Anstieg bei weiterer Dehnung dann nur noch auf der Wärmetönung allein infolge Abnahme der Konformationsentropie beruht. Kurve *b* gibt zu erkennen, daß hier die Wärmetönung im wesentlichen nur durch Abnahme der Konformationsentropie gegeben ist. Von etwa 200% Dehnung ab stimmen daher die Werte für *a* und *b* ungefähr überein. Diese Aussagen können noch deutlicher gemacht werden, wenn man die für jeden Dehnungsschritt gemessene Wärmemenge mit der dafür aufgewendeten Dehnungsarbeit vergleicht. Man erhält dann eine Angabe über die Änderung der inneren Energie. Bei idealem gummielastischem Verhalten sollte sich die innere Energie der Probe bei Dehnung nicht ändern, und die Wärmetönung müßte quantitativ gleich sein der der Probe zugeführten Dehnungsarbeit (d.h. Wärmemenge Q/Arbeit $A = -1$).

In Abb. 17 ist dieses Verhältnis Q/A in Abhängigkeit von der Gesamtdehnung aufgetragen. Auch hier durchläuft die Kurve *a* ein Maximum mit Werten $|Q/A| \gg 1$, was Abnahme der inneren Energie bedeutet, verursacht durch die dehnungsinduzierte Kristallisation weicher Segmente. Die Kurve *b* dagegen bleibt bei Werten von $|Q/A| \leq 1$ und überschreitet erst bei höheren Dehnungen den Betrag 1 nur unwesentlich. Von etwa 200% ab liegen die Beträge für Q/A für die Kurve *a* unter denen von Kurve *b*, obwohl sich gerade etwa von dieser Dehnung ab die Dehnungswärmen beider Probentypen nur wenig unterscheiden. Wahrscheinlich ist das auf eine Zunahme von Vernetzungsstellen innerhalb der weichen Segmente – durch Dehnungskristallisation bedingt – zurückzuführen, da hierbei ein wesentlicher Anteil der Dehnungsarbeit «energieelastisch» gespeichert wird, was zu einer Zunahme der inneren Energie führt und $|Q/A|$ unter 1 sinken läßt.

Im Anschluß an diese Erörterung, die insbesondere dem *weichen* Segment und dessen Erfordernissen zur Erreichung gewisser elastischer Eigenschaften im Polyurethan-Elastomeren gewidmet war, kann man nun natürlich die Frage stellen, in welcher Weise Variationen im *harten* Segment die elastischen Eigenschaften der Elastomeren verändern werden, z.B. bei Änderung des Anteilverhältnisses zwischen den weichen und harten Segmenten im Elastomeren ohne sonstige Änderung der Grundrezeptur. Zu diesem Zweck wurde in der nachfolgenden Untersuchungsreihe – ausgehend von einem wenig kristallisierenden Mischpolyester mit dem mittleren Molekulargewicht 1800 – die zur Makrodiisocyanatbildung erforderliche Diisocyanatmenge verändert.

Im vorliegenden Fall wurden für je 100 g Polyester zwischen 27 und 32 g liegende Diphenyl-methan-diisocyanat-Mengen eingesetzt. Die so erhaltenen Makrodiisocyanate wurden dann in der früher beschriebenen Weise in Dimethylformamid durch Kettenverlängerung

[5] F.H. Müller und A. Engelter, *Koll.-Z. 157* (1959) 89; L. Morbitzer, G. Hentze und R. Bonart, *Koll.-Z. 216/217* (1967) 137.

[6] L. Morbitzer, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[7] Probenlänge: 30 mm; Dehnungsschritte: jeweils 10 mm; Dehnungsgeschwindigkeit: 1 mm/sec; Temperatur: 23 °C.

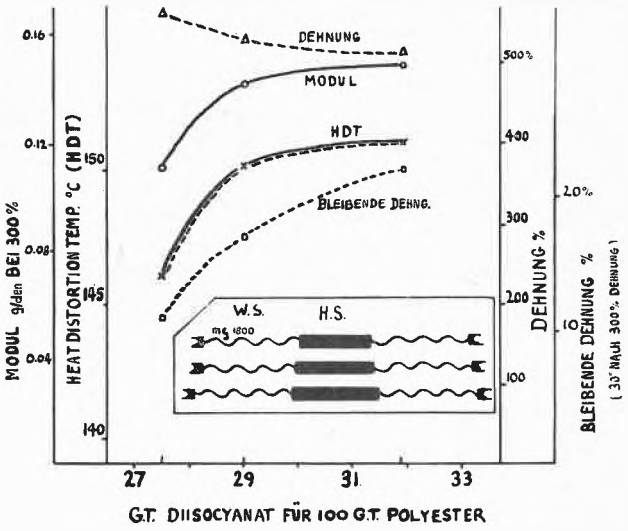


Abb. 18

mit Bishydrazid in den hochmolekularen Zustand übergeführt.

In der Abb. 18 ist die Zunahme der Menge des harten Segmentes symbolisch durch eine Vergrößerung der schwarzen Rechtecke dargestellt. An diese Rechtecke schließen sich dann jeweils Polyester-Ketten an, die in den drei Versuchen übereinstimmendes Molekulargewicht hatten.

In Abhängigkeit von der Menge des «harten» Segmentes steigt der Modul des Elastomeren deutlich an, während die Dehnung abnimmt. Wesentlich ist ferner die Beobachtung, daß auch die thermische Widerstandsfähigkeit dieser Elastomeren gegen vorzeitiges Auseinanderfließen der harten Segmente durch Vergrößerung der Diisocyanatmenge erhöht werden kann, was man leicht am Verlauf der mit Heat-Distortion-Temperatur (HDT) bezeichneten Kurve erkennen kann.

Dieser sogenannte HDT-Wert kann in einfacher Weise durch eine Längenmessung des unter geringer Last von 2 mg/den aufgehängten Fadens in einem Luftraum, dessen Temperatur gleichmäßig langsam auf 180 bis 200 °C gesteigert wird, gemessen werden. Die Temperaturangabe HDT entspricht etwa dem Augenblick schnell zunehmender Längenzunahme, also dem Augenblick, bei dem sich das Maschenwerk der physikalischen Vernetzung im Elastomeren schnell verringert; man könnte diese Angabe deshalb auch mit «Formänderungstemperatur» bezeichnen.

Dem Bestreben, der Neigung zu Thermoplastizität durch möglichst hohe Formänderungstemperaturen in den Elastomeren zu begegnen, sind aber Grenzen gesetzt, da sich z.B. die Fähigkeit zur elastischen Rückkehr in die ursprüngliche Form – die durch den Ausdruck «bleibende Dehnung» gekennzeichnet werden kann – erheblich verringert. Diese Eigenschaft – in der Technik als *set* bezeichnet – ist das Ergebnis des Aufbrechens einiger intermolekularer Bindungen während des Dehnungsvorganges und der darauffolgenden Bildung neuer Bindungen beim Entspannen. In Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Diisocyanates kann die Neubildung von Bindungen aber gestört werden, d.h. die bleibende Dehnung nimmt zu (im vorliegenden Fall von etwa 10 auf mehr als 20%). Das gesamte Elastomer wird durch die Vergrößerung des «harten» Segmentanteiles in zunehmenden Maße steifer und weniger elastisch. Damit hängt auch zusammen, daß mit zunehmender Größe des «harten» Segmentes die Tendenz der hochviskosen Spinnlösungen – nach kürzerer Zeit gelartig zu erstarren – erheblich wächst.

Der letzte Fall soll der Frage gewidmet sein, welche Auswirkungen starke Veränderungen im weichen Segment, z.B. durch Polyester-Makroglykole gleicher Zusammensetzung, aber mit erheblich unterschiedlichen Molekulargewichten der Polyester (zwischen 900 und 2700) – bei konstantem Isocyanatgehalt im Makrodiisocyanat –, auf die elastischen Eigenschaften haben.

Der konstante Gehalt von 3% Isocyanat-(NCO)-Gruppen, die im Makrodiisocyanat vorausgesetzt werden, bedingt, daß zur Bildung des Makrodiisocyanates aus Poly-

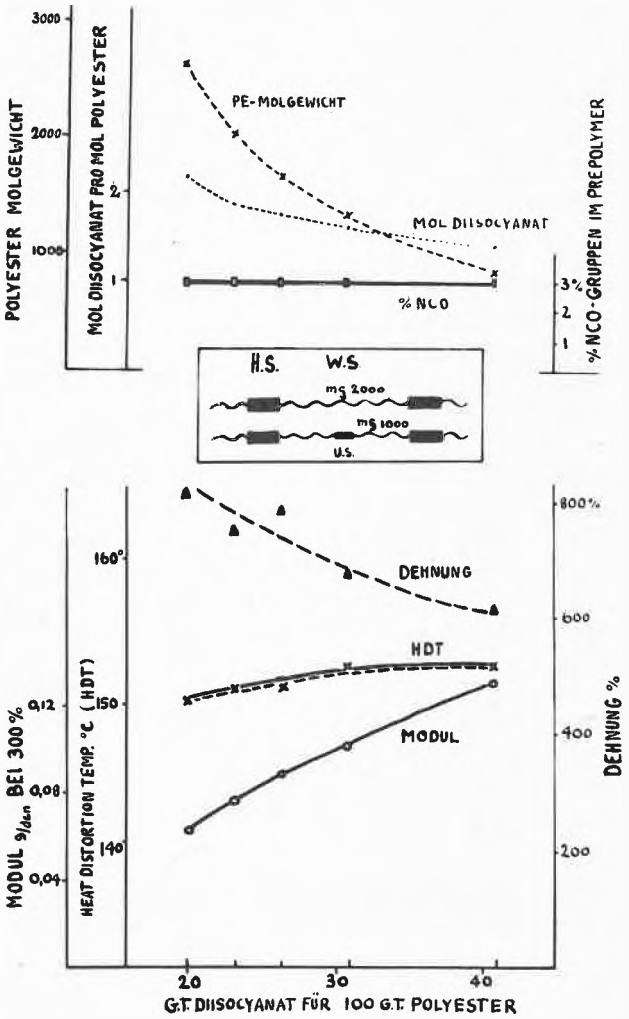


Abb. 19

estern mit großem Molekulargewicht – um 2000 und darüber – mindestens 2 Moleküle Diisocyanat mit 1 Molekül Polyester reagieren müssen (feingestrichelte Kurve in der oberen Hälfte der Abb. 19!). Dadurch können sich im wesentlichen nur solche Makrodiisocyanate bilden, bei denen sich an die reaktiven Hydroxyl-Gruppen des Polyesters jeweils ein Diisocyanat addierte. Durch Kettenverlängerung mit einem Bishydrazid entstehen dann die harten Segmente, die – wie es symbolisch angedeutet wurde – lediglich durch den jeweiligen Polyester unterbrochen sind. Bei wesentlich kleineren Polyestern – etwa mit Molekulargewichten um 1000 – erfordert der konstante Isocyanatgehalt von 3% im Makrodiisocyanat aber nur die Addition von 1,5 Molekülen Diisocyanat an 1 Molekül Polyester, was gleichbedeutend ist mit der Addition von 3 Molekülen Diisocyanat an 2 Moleküle Polyester, wobei durch die Verbindung der beiden Polyestermoleküle über ein Diisocyanat – unter Molekülvergrößerung – zwei Urethangruppen gebildet werden. Diese Urethansegmente (U.S.) wurden in dem Symbol in Abb. 19 als kleine schwarze Rechtecke gekennzeichnet. Auch in diesem Falle entstehen durch Kettenverlängerung mit Bishydrazid harte Segmente, die symbolisch durch die größeren Rechtecke versinnbildlicht sind. Es wechseln sich also in einem solchen Elastomeren Urethansegmente mit harten Segmenten alternierend ab. Bei Polyestern mit Molekulargewichten, die zwischen diesen Grenzwerten liegen, bilden sich statistisch berechenbare Übergänge, die es gestatten, den jeweiligen Anteil an Urethangruppen bzw. Harnstoffgruppen zu bestimmen.

Untersuchen wir nun die Einflüsse, die durch die Variation dieser Rezeptur auf elastische wie auch auf thermische Eigenschaften verursacht werden, dann kommt man zu der Schlußfolgerung, daß die mit kleiner werdendem Molekulargewicht des Polyesters deutliche Zunahme der Moduli (durchgezogene Kurve) ebenso wie die Abnahme der Gesamtdehnfähigkeit (grob-gestrichelte Kurve) – trotz konstantem Gehalt der Ioscyanat-Endgruppen in den Makrodiisocyanaten – auf den mit abnehmendem Polyester-Molekulargewicht erheblich größer werdenden Diisocyanat-Bedarf, der zur Bildung der Makrodiisocyanate erforderlich ist, zurückzuführen ist.

Wie auf der Abszisse in der unteren Hälfte der Abb. 19 abzulesen ist, werden – zur Erfüllung der dieser Versuchsreihe zugrunde liegenden Forderung nach Konstanz des Isocyanat-Gehaltes im Makrodiisocyanat – mit abnehmendem Molekulargewicht auf je 100 g Polyester zwischen 20 und 40 g Diphenylmethandiisocyanat benötigt.

Durch die Konstanz des Isocyanat-Gehaltes bedingt, ist die Größe der durch Kettenverlängerung gebildeten harten Segmente innerhalb dieser Versuchsreihe völlig gleich. Dieser Umstand hat nun das interessante Ergebnis, daß sich die thermische Widerstandsfähigkeit aller dieser Elastomeren praktisch nicht ändert – trotz ihrer sehr erheblichen Rezepturunterschiede infolge der weit auseinanderliegenden Molekulargewichte der weichen Segmente. Man kann dieses Ergebnis aus dem fast waagerechten Verlauf der HDT-Kurve leicht ersehen.

Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß auch dann weitgehende Übereinstimmung der thermischen Eigenschaften in den Elastomeren dieses Aufbauprinzips gefunden werden, wenn Polyester andersartiger Zusammensetzung oder auch Polyäther als Makroglykole Verwendung finden, vorausgesetzt, daß für einen solchen Vergleich die Molekulargewichte der Makroglykole, die Rezeptur für die Bildung des Hochpolymeren und der Typ des Kettenverlängerers völlig übereinstimmen.

Diese Beobachtung bedeutet also, daß das Ausmaß der thermischen Beständigkeit eines Elastomeren praktisch nur durch die Größe und die Bauart des harten Segmentes bestimmt wird. Möglicherweise ist der geringfügige Anstieg der HDT-Kurve in Abb. 19 auf die Zunahme der Urethansegmente, die durch Kettenverlängerung bei kleinen Polyester-Molekulargewichten entstehen, zurückzuführen. Die weichen Segmente haben auf die thermische Beständigkeit – trotz ihres erheblichen Mengenanteiles – keinen Einfluß.

Durch die Erfahrungen, die sich hinsichtlich der thermischen Widerstandsfähigkeit der Elastomeren als Funktion der Größe des harten Segmentes mit dieser Untersuchungsreihe ergeben, erfährt aber auch der in diesem Referat vorgetragene Versuch – die Vernetzung der Polyurethan-Elastomeren auf die physikalische Wechselwirkung von Wasserstoffbrückenbindungen in den harten Segmenten zurückzuführen – sozusagen als Ersatz für kovalente Bindungen, eine recht glückliche Unterstützung, denn ohne diese Voraussetzungen würde gerade das zuletzt vorgetragene Ergebnis nicht recht verständlich sein.

Zum Abschluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß die mit Hilfe neuer röntgenanalytischer Erkenntnisse versuchten Erklärungen für die innerhalb des Hart-Weich-Segmentsystems der Polyurethan-Elastomeren auftretenden intermolekularen Bindungen naturgemäß nur einen Ausschnitt aus dem großen Arbeitsprogramm der sich mit diesen Problemen beschäftigenden Wissenschaftler betreffen und aus der zeitlichen Begrenzung dieses Referates nicht mit weiteren Einzelheiten belegt werden konnte. Wie weit der Chemiker in der Lage ist, das Eigenschaftsbild dieser Elastomerengattung durch die Wahl der Ausgangsmaterialien, durch Wechsel in der Rezeptur und schließlich auch der Synthesetechnik zu beeinflussen, wurde in einigen Beispielen dargelegt. Es dürfte aber leicht einzusehen sein, daß es auch in der nächsten Zukunft noch intensiver Arbeit in Laboratorium und Technikum bedarf und ein hohes Maß an aufmerksamer Beobachtung erforderlich ist, um – aufgrund der vielen für diese Fäden wichtigen Parameter – zu Elastomerfäden zu gelangen, deren Eigenschaften den Wünschen der Verarbeiter und Verbraucher in optimaler Weise entsprechen.

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

Vergütung von Kunststoffen

Orientierende Fluorisierungsversuche am Polyäthylen

Summary

The properties of plastics can be improved by a surface treatment. A number of known methods for the modification of the surface characteristics of polyethylene are discussed: heat treatment, chemical oxidation, Corona-discharge, electronic gun and crosslinking by peroxides.

The surface fluorination of polyethylene foils has been studied. The degree of fluorination could be followed by comparison of IR-diagrams. It was found that UV-radiation and a higher temperature increase the formation of fluorine radicals and could thus be used to accelerate fluorination. However, because of the thermoplasticity of the polyethylene the temperature can be increased within certain limits only. An increase of the intensity of the irradiation is thus the only practical way for achieving industrially interesting fluorination times.

1. Allgemeine Betrachtungen

Der Ausdruck «Vergütung» wurde der Metallurgie entlehnt. Ähnlich wie bei der Vergütung der Stähle wird beim Kunststoff durch Veränderung der Oberfläche versucht, eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften herbeizuführen[1].

1.1. Pfropfpolymerisation

Haben Makromoleküle noch Kettenüberträgereigenschaften, können zugegebene andere Monomere aufgepfropft werden. Man spricht dann von einer Pfropfpolymerisation. Dabei besteht z. B. die Hauptkette aus einem Monomer A, das aufgepfropfte andere Monomer B polymerisiert dann als Seitenkette an. Solche Pfropfpolymerisationen lassen sich auf verschiedene Arten herstellen. Für die Vergütung von Kunststoffen sind aber vor allem die Verfahren interessant, die eine Pfropfpolymerisation am fertigen Gegenstand erlauben, weil es so möglich ist, verschiedene Eigenschaften verschiedener Polymere, welche sich sonst ausschließen, zu kombinieren. Diese Aufpfropfung von Monomeren auf einen fertigen Gegenstand kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Sind z. B. OH-Gruppen vorhanden, kann man diese mit Äthylenoxyd oder Isocyanat reagieren lassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche zu peroxydieren. Diese Peroxydgruppen wirken wie bei einer normalen Polymerisation für ein zugefügtes Monomer als Katalysator, so daß das Monomer aufpolymerisiert.

Eine andere interessante Methode zur Oberflächenpfropfung ist die Bestrahlung von Kunststoffen mit ultraviolettem Licht, Gammastrahlen (Co-60-Gammastrahlung) oder energiereichen Elektronen. Bei dieser Bestrahlung werden Hauptvalenzbindungen gespalten, was zur Abspaltung von Atomen, Atomgruppen oder zur Spaltung des Kettenmoleküls führen kann. Die dabei entstehenden Radikale stehen zur Verfügung für die Aufpfropfung von Monomeren oder führen zu einer Vernetzung. Diese Vergütung durch die Oberflächenpfropfung erlaubt z. B., die Oberfläche eines elastischen und zähen Kunststoffgegenstandes mit der Haut eines sehr harten und abriebfesten Pfropfpolymerisates zu überziehen. Diese Haut ist durch chemische Hauptvalenzbindungen verankert und natürlich viel fester gebunden als ein Lackfilm. Im weiteren kann durch die Oberflächenpfropfung die lästige Neigung vieler Kunststoffe zur elektrostatischen Aufladung herabgesetzt, die Oberfläche mit Wasser benetzbar oder wasserabstoßend gemacht werden.

1.2. Chemische Umwandlung der Oberfläche

Durch einen chemischen Eingriff kann die Oberfläche von Kunststoffen im Sinne einer besseren Benetzung, Bedruckung oder Verklebung vergütet werden. Parallel dazu wird die elektrostatische Aufladung herabgesetzt.

H. Peukert[2] untersuchte verschiedene Methoden zur Veränderung der Oberfläche bei Hochdruckpolyäthylen zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Klebstoffen, und W. Kühn[3] beschreibt verschiedene Behandlungsverfahren zur besseren Bedruckbarkeit von Polyäthylen. Die Behandlungsverfahren streben eine Oxydation, Vernetzung oder Halogenisierung an.

Nach M. Kritchever[4] können die Oberflächenbehandlungen von Polyäthylen zur besseren Verkleb- und Bedruckbarkeit in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Methoden, welche eine Oxydation der Oberfläche bewirken,
2. Verfahren, welche die Anzahl der Doppelbindungen erhöhen.

[1] K. Tanner, Kunststoffe, Überblick und Entwicklungstendenzen, *Techn. Rdsch. 1961*, Nr. 17; Matières plastiques, tendences modernes, *Gazette de Lausanne*, 5. April 1962.

[2] H. Peukert, Ergebnisse von Klebuntersuchungen an Hochdruck-Polyäthylen, *Kunststoffe 48* (1958) 4–5.

[3] W. Kühn, Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit, *Kunststoffe 48* (1958) 242–4.

[4] M. Kritchever, Vortrag auf dem Chemiker-Kongreß New York, September 1957.

Oxydative Methoden sind: Hitzeeinwirkung, UV-Bestrahlung unter gleichzeitiger Hitzeeinwirkung, Einwirken von Ozon, Stickoxyden, Salpetersäure, Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, salpetrige Säure, Wasserstoffperoxyd, Alkalihypochlorid, Chlor mit gleichzeitiger UV-Bestrahlung und Bichromat-Schwefelsäure-Behandlung.

Dehydrierende Verfahren zur Vermehrung der Doppelbindungen sind: Eintauchen in die Flamme, Einwirken elektrostatischer Felder und Elektronenbeschuß mit hochbeschleunigten Elektronen.

Wärmebehandlung

Nach dem Verfahren von KREIDL[5] wird Polyäthylen, seine Homologen und Mischpolymerisate einer Wärmebehandlung so unterworfen, daß nur die Oberfläche erhitzt, während die Rückseite gekühlt wird.

Die Änderung der Oberfläche ist im wesentlichen von der Zeit und Temperatur abhängig, indem kurze Zeit bei hoher Temperatur oder längere Zeit bei mäßiger Temperatur erhitzt wird.

Heiße Verbrennungsgase oder Luft, offene Flamme oder ein elektrisches Heizelement sind Erhitzungsmöglichkeiten.

Durch IR-Untersuchungen konnten Keton- oder Carbonylgruppen, die beide bei 5,85 μ eine Absorptionsbande haben, und Doppelbindungen nachgewiesen werden. Dieses Verfahren umfaßt somit die Oberflächenoxydation und die Dehydrierung. Im weiteren treten Umlagerungen in der Molekülstruktur an der Oberfläche auf. Es handelt sich dabei um die Abnahme der Kristallinität in der Oberflächenschicht, sowohl bezüglich der Zahl wie auch der Größe der Kristallite. Dieser morphologische Vorgang in Verbindung mit der Oxydation bewirkt eine merkbare Änderung der Oberflächenspannung.

Chemische Oxydationsmittel

Eine reine Oberflächenoxydation bewirkt das Verfahren von L. E. WOLINSKI[6]. Polyäthylen wird bei 25 bis 65 °C und UV-Bestrahlung einer wässerigen Lösung von Salpetersäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, salpetriger Säure, Wasserstoffperoxyd oder Alkalihypochlorid ausgesetzt, dann mit Wasser gespühlt und getrocknet. Ein weiteres Oxydationsverfahren von HORTEN[7] behandelt die Polyolefine mit Natriumbichromat-Schwefelsäure. Nach der Behandlung muß mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Nach W. F. HENDERSON[8] wird die auf dem Extruder geblasene Folie durch eine mit Chlorgas gefüllte Kammer unter Einwirkung von UV-Licht geleitet.

Eine Radikalkettenreaktion ist bei den geringen Reaktionsenthalpien noch möglich (vor allem bei noch vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen)

$$\geq CH + Cl_2 \rightarrow \geq CCl + HCl + 23\ kcal$$

$$\geq C{=}C\leq + Cl_2 \rightarrow \geq CCl{-}CCl\leq \quad + 33\ kcal$$

Wahrscheinlich erfolgt aber bei der kurzen Einwirkungszeit eher eine Oxydation durch die mit der Luftfeuchtigkeit gebildete unterchlorige Säure.

Elektrostatische Verfahren

Korona-Entladung fördert einerseits die Bildung von Wasserstoffperoxydradikalen in feuchter Luft, andererseits vermindert die Feuchtigkeit die Bildung von Ozon. Ozon ist aber für den Erfolg der Oberflächenoxydation des Polyolefins maßgebend. So wird z. B. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 5% eine Spannung von unter 5 kV benötigt, während bei 85% relativer Luftfeuchtigkeit 15 kV nötig sind[9].

Werden nach G. W. TRAVER[10] Polyolefinfolien einer Hochspannungs-Sprühentladung ausgesetzt, oxydiert sich die Oberfläche unter der Einwirkung von ionisierten Sauerstoffmolekülen und Ozon. Die Folien werden zwischen zwei etwa 1,5 mm auseinanderliegenden Elektroden mit einer Geschwindigkeit bis zu 45 m/min bei 12 kV Wechselstromspannung und Frequenzen von üblicherweise 2,6 kHz durchgeführt.

Nach einem Verfahren von E. SAUTER[11] werden Polyolefinfolien wie folgt einer Sprühentladung unterworfen: Die Folie wird unter Anliegedruck an einem Reibkörper vorbeigeführt, welcher sich dabei elektrostatisch auflädt. Die Entladung erfolgt über eine auf der Rückseite der Folie angeordnete Ableitungselektrode.

Beim Elektrokontaktverfahren der Modern Plastics Machinery Corp., Lodi (N.J.), passiert die Folie zwei Rollensätze, von denen der eine positive, der andere negative elektrische Ladung trägt. Die Folienbahn ist stets mit beiden Rollensätzen in Kontakt, so daß der Stromdurchgang lediglich von der Materialdicke abhängt. Dem Gleichstrom wird ein niederfrequenter Wechselstrom überlagert. Die Spannungen beider Ströme liegen in der Größenordnung von 2 kV, die Frequenz des Wechselstromes bei etwa 1 kHz (siehe auch TVF-Gerät der Demes Spezialgeräte K.G., Aystetten[12]).

Alle diese elektronischen Verfahren haben den Nachteil, daß nur Folien vergütet werden können.

Ein Niederdruck-Glimmentladungs-Verfahren nach H. FRÖHLICH[13] erlaubt auch die Oberflächenvergütung

[5] W. KREIDL, DBP 844348, AP 2632921; Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit, *Kunststoffe 49* (1959) 71–2.
[6] L. E. WOLINSKI, E. I. du Pont de Nemours & Co.; DRP 1117302, Klasse 39a.
[7] HORTEN, AP 2668134.
[8] WILLIAM F. HENDERSON, The Visking Corporation Chicago, US-Pat. 2502841.
[9] J. J. LERITZKI, F. J. LINDSEY und W. S. KAGHAN, SPF-J *20* (1964) 1305–8.
[10] Vgl. STANLEY F. BLOYER, Treating Polyethylene for Printing, *Mod. Plastics 32* (1955) 105–8.
[11] E. SAUTER, Siemens-Schuckert Werke AG, Irlangen, DBP 1019017.
[12] Vorbehandlung von Polyolefin-Folien, *Kunststoffe 57* (1967) 45.
[13] H. FRÖHLICH, Ein neues Gerät zur Vorbehandlung von Polyäthylen-Artikeln, *Kunststoffe 51* (1961) 657–9.

von Formteilen. Decke und Boden der Behandlungskammer enthalten Metallplatten als Elektroden. An die Elektroden wird eine Wechselspannung von einigen 100 V gelegt. Bei einer Stromdichte von 1 bis 2 mA/cm² Elektrodenfläche und einem Luftdruck von rund 0,5 Torr erfüllt die Glimmentladung den Raum zwischen den Plattenelektroden ziemlich gleichmäßig. Die Brennspannung, etwa 200 bis 400 V ist nur vom Druck abhängig und steigt mit abnehmendem Druck. Durch die Variation der Elektrodenabstände zwischen 5 und 25 cm ändert sie dagegen nur wenig.

Bringt man zwischen die Elektroden einen beliebig geformten Artikel, so schmiegt sich das Plasma der Glimmentladung jeder Form des Gegenstandes vollständig an, da die mittlere Weglänge der Elektronen und Gasmoleküle beim Druck von 0,5 Torr in der Größenordnung von 0,1 mm liegt.

Obwohl der Gasdruck und damit die Sauerstoffkonzentration stark herabgesetzt ist, genügt die Konzentration der aktivierten Moleküle durchaus, um in wenigen Sekunden eine weitgehende Oberflächenoxydation zu bewirken.

Alle diese elektrostatischen Verfahren arbeiten mit zu geringen Intensitäten und mit zu kurzen Zeiten, um eine genügende Dehydrierung bzw. Radikalbildung der Kohlenwasserstoffketten zu bewirken, so daß eine Vernetzung nur in geringem Maße erfolgt.

1.3. Vernetzung

Elektronenbeschuß

Mit einem Van-de-Graaff-Beschleuniger für Elektronen mit einer Spannung von 3 MV und 3 kW Strahlenleistung ist eine Vernetzung der Polyäthylenoberfläche auch bei kurzen Bestrahlungszeiten möglich[14]. So können bei 20 Mrad Strahlungsdosen stündlich 2000 m mit Polyäthylen ummantelte elektrische Leiter mit einem Außendurchmesser von 3 mm vernetzt werden. Durch diese Oberflächenvernetzung wird die Temperaturstandfestigkeit wesentlich erhöht.

Auch Schrumpfkunststoffe können durch Strahlenvernetzung erhalten werden[15]. W. Schmidt-Lorenz und Th. Grünewald[16] untersuchten die Einwirkung von Elektronenstrahlen von 0,5 bis 25 Mrad auf Verpakkungsfolien aus Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polyamid, Polyurethan, Polycargonat, Polyvinylidenchlorid und Verbundfolien. Sie stellen Kettenspaltung, Vernetzung und Oxydation fest.

Peroxydvernetzung

Die Vernetzung von Polyäthylen geschieht über eine direkte Verknüpfung von Polymerradikalen, die unter der Einwirkung organischer Peroxyde bevorzugt an tertiären Kohlenstoffatomen (Verzweigungsstellen) entstehen. Die Bildung der Radikale geht von einer Dehydrierung des tertiären Kohlenstoffatoms aus, bei der Wasserstoff in der Hitze mit dem aus dem Peroxyd gebildeten Oxyradikal reagiert und alkoholische Folgeprodukte liefert. Daneben bilden sich noch andere, hauptsächlich flüchtige Endprodukte[17]. P. Nowak und M. Saure führten Untersuchungen mit Dicumylperoxyd und 1,4-Di-tert. Butyl-peroxyd-diisopropylbenzol durch[18]. Die Untersuchungen betrafen aber nicht nur die Oberflächenvernetzung, sondern eine durchgehende Materialvernetzung bei der Verarbeitung des Polyäthylens. Es kann somit nicht von einer Vergütung gesprochen werden.

2. Vergütung von Polyäthylen durch Oberflächenfluorierung[19]

Eine echte Vergütung im Sinne einer Kombination zweier nichtverträglicher Kunststoffe bietet, neben der bereits erwähnten Pfropfpolymerisation, die Fluorierung der Oberfläche eines Polyolefins, indem das Wasserstoff- durch das Fluoratom ersetzt wird. Es werden so die elastischen zähen Eigenschaften des Polyolefins mit der Blockierungsfreiheit, den hydro- und oleophoben Eigenschaften, der Unlöslichkeit und der von keinem anderen Kunststoff erreichten Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit des Polytetrafluoräthylens kombiniert.

2.1. Theorie

Bei der Fluorierung von Kohlenwasserstoffketten können folgende Reaktionen entstehen:

- Austausch von Wasserstoff gegen Fluor,
- Anlagerung von Fluor an Doppelbindungen,
- Anlagerung von Fluor unter Abspaltung des Wasserstoffes in der Form von Fluorwasserstoff,
- Spaltung der Kohlenstoffkette,
- Polymerisation gebildeter Kettenradikale.

Je nach den Bedingungen bei der Fluorierung von Kohlenwasserstoffen erhält man Fluorwasserstoffe oder Spaltung der Kohlenwasserstoffkette unter Bildung eines Gemisches fluorierter Teilstücke und Polymerisate. Wird unter milden Bedingungen durch Verdünnen des Fluors mit Stickstoff gearbeitet, werden zur Hauptsache partiell fluorierte Verbindungen erhalten[20].

[14] Größte Lohn-Bestrahlungsanlage Europas, *Kunststoffe 53* (1963) 868.

[15] H. Pfenninger, Strahlungsvernetzte Schrumpf-Kunststoffe und ihre Anwendung in der Elektroindustrie, *Techn. Rdsch. 1965*, Nr. 52.

[16] W. Schmidt-Lorenz und Th. Grünewald, Einwirkung von Elektronenstrahlen auf Verpackungsfolien, *Kunststoffe 53* (1963) 281 ff., *54* (1964) 359 ff. und 691 ff.

[17] E. Behr, *Kunststoffe 53* (1963) 502 ff.

[18] P. Nowak und M. Saure, Über Peroxyd-vernetztes Hochdruck-Polyäthylen, *Kunststoffe 56* (1966) 390 ff.

[19] R. Merstetter, Technisch-chemische Diplomarbeit 1965 am Technikum Winterthur.

[20] L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 1171.

Die Fluorierungsreaktion verläuft als Radikalkettenreaktion. Die Radikalisierung des Fluors kann auf thermischem, katalytischem oder photolytischem Weg erfolgen.

$$F_2 \rightarrow 2\,F^{\cdot}$$
$$CH_4 + F^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + HF$$
$$CH_3^{\cdot} + F_2 \rightarrow CH_3F + F^{\cdot} \quad \text{usw.}$$

Die gebildeten Radikale können zu beliebigen Polymerisaten führen.

$$CH_2F_2 + F^{\cdot} \rightarrow CHF_2^{\cdot} + HF$$
$$CHF_2^{\cdot} + CF_3^{\cdot} \rightarrow CHF_2{-}CF_3$$
$$CHF_2{-}CF_3 + F^{\cdot} \rightarrow \dot{C}F_2{-}CF_3 + HF$$
$$\dot{C}F_2{-}CF_3 + CHF_2^{\cdot} \rightarrow CHF_2{-}CF_2{-}CF_3 \quad \text{usw.}$$

In dieser Art sind viele Reaktionsabläufe möglich, welche sich im allgemeinen nebeneinander abspielen[21].

Der bei der Fluorierung von organischen Verbindungen oft auftretende heftige Reaktionsablauf ist aus den Reaktionsenthalpien der Radikalkettenreaktion leicht zu erklären. Die freiwerdende Wärmemenge ist wesentlich höher als die zur Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erforderliche Energie.

$$\geq CH + F_2 \rightarrow \geq CF + HF + 102\ \text{kcal}$$
$$>C{=}C< + F_2 \rightarrow >CF{-}\dot{C}F + 107\ \text{kcal}$$
$$\geq C{-}C\leq \rightarrow 2 \geq \dot{C} \cdot \quad - 71\ \text{kcal}$$

Die Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten, Sekundärpolymerisaten oder Explosionen ist daher ohne weiteres verständlich, und es müssen Maßnahmen zur Steuerung des Reaktionsablaufes ergriffen werden.

Es bieten sich folgende Möglichkeiten zur Mäßigung des Reaktionsablaufes:

1. Verdünnung des Fluors mit Stickstoff (Bigelow).
2. Durchführung der Umsetzung nach Bockemüller[22] in indifferenten Lösungsmitteln, wie Pyridin und Tetrafluor-dichlor-äthan, wodurch die Fluorkonzentration gering gehalten werden kann.
3. Gasphasenfluorierung nach Bigelow, wobei ein Metallgitter zur Abführung der Reaktionswärme im Reaktionsraum angebracht wird.
4. Einführung des Fluors mit den Fluoriden der Übergangselemente, wie z.B. CuF_2, CoF_3, AgF_2 oder CeF_3.[23]

Wie aus dem Reaktionsmechanismus ersichtlich ist, muß das Fluor für den Start dissoziiert vorliegen. Bei Raumtemperatur ist der Dissoziationsgrad äußerst gering. Die Dissoziationskonstante beträgt für $F_2 \rightarrow 2F^{\cdot}$ bei 20 °C 10^{-20} Atm. Hohe Wärme kommt für die Radikalisierung von Fluor bei Polyäthylen wegen seiner Thermoplastizität nicht in Frage. Eine Radikalisierung durch elektrische Entladung oder über UV-Bestrahlung bietet praktisch die wenigsten Schwierigkeiten. Es wurde der Weg über die UV-Radikalisierung gewählt. Das Absorptionsspektrum des Fluors liegt zwischen 1000 bis 1400 Å.

Da die Lebensdauer des Fluorradikals beschränkt ist, kann eine Diffusion in die Oberfläche nicht erwartet werden. Für den Angriff des Fluorradikals an der Polymerkette ist es daher wichtig, die Kettenzwischenräume zu vergrößern, die Mikro-Brownsche Bewegung zu erhöhen und damit sterische Hinderungen möglichst zu eliminieren. Eine Erwärmung des Polyäthylens unterhalb seines Schmelzpunktes dürfte daher von Vorteil sein.

2.2. Apparatur

Da das Fluor im Handel nicht erhältlich war, wurde es im Laboratorium in einer eigens dafür gebauten Apparatur über eine Schmelzflußelektrolyse aus Kaliumfluorid/Fluorwasserstoff gewonnen.

Als UV-Lichtquellen dienten:

- Philips-UV-Lampe, Typ HPL E125,
- Heraeus-Niederdruck-Quecksilberdampf-Lampe Typ NK 6/20 (Max. rel. spektrale Energieverteilung des UV-Strahles bei Wellenlänge 254 mμ = 100).

An die Fluorierungsapparatur wurden folgende Bedingungen gestellt:

1. Beständigkeit gegen das sehr aggressive Fluor und den bei der Fluorierung entstehenden Fluorwasserstoff.
2. Durchlässigkeit für das UV-Licht im Bereich von 1000 bis 1400 Å.
3. Temperaturbeständigkeit bei 120 °C.
4. Gasdichtigkeit.
5. Kleiner Gasraum wegen möglichen Explosionen.

Als Reaktionsgefäß wurde ein einseitig offener Bleizylinder gewählt. Durch das Fluor bildet sich im Gefäßinnern eine weiße hochschmelzende Schicht von PbF_2 (Smp. PbF_2 = 824 °C), welche das Blei vor weiterem Angriff schützt.

Der Abschlußdeckel, gedichtet über einen Weichgummiring, bildete eine Plexiglasscheibe mit einer Kupferrohreinführung für das direkt vom Elektrolyseapparat kommende Fluor und einer Kupferrohrableitung für den gebildeten Fluorwasserstoff. Plexiglas ist für UV-Licht in allen Bereichen gut durchlässig. Allerdings liegt die oberste Temperaturstandfestigkeit unter 120 °C, so daß wegen Verziehens der Platte mit der Temperatur nicht über 120 °C gegangen werden durfte. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem temperaturgeregelten Ölbad geheizt. Um eine sichere Aufwärmung des Fluors zu gewährleisten, wurde die Kupferrohreinführung bis knapp über den Gefäßboden geführt. Die UV-Lampe wurde direkt über der Plexiglasplatte montiert und mit einem querverlaufenden Luftstrom gekühlt.

2.3. Prüffolien

Hochdruckpolyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 wurde in heißem Toluol gelöst, auf 90° warme Glasplatten vergossen und im Trockenschrank getrocknet. Über die Konzentration der Lösung konnte die Foliendicke festgelegt werden. Es wurden durchwegs Folien mit einer Dicke von 0,02 mm zur Prüfung verwendet. Das Herstellen der Prüffolien über die Toluollösung hatte gegenüber den extrusionsgebla-

[21] Hadley und Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 3302.
[22] W. Bockemüller, *Organische Fluorverbindungen*, Stuttgart 1936.
[23] H. Cady, *Chem. Abstr. 45* (1951) 789.

senen Folien den Vorteil, daß vollkommen unorientierte spannungsfreie Folien erhalten wurden. Im weiteren wurden gegossene Folien kalt 50% gereckt, um festzustellen, ob eine Orientierung der Ketten auf die Fluorierung einen Einfluß hat.

2.4. *Experimentelle Durchführung der Fluorierung*

Die Folien wurden mit Scotch-Klebern auf einer Nickelplatte (5 × 10 cm) befestigt. Die Nickelplatten erlaubten eine sofortige Abführung der Reaktionswärme.

Zunächst wurde mit Fluor, welches in verschiedenen Verhältnissen mit Stickstoff verdünnt war, gearbeitet und dabei festgestellt, daß das Polyäthylen mit dem verdünnten Fluor kaum zur Reaktion kam. Es wurde daher mit reinem Fluorgas direkt ab Elektrolysierzelle gearbeitet.

Zur Untersuchung des Fluorierungsgrades wurden folgende zwei Methoden herbeigezogen:

1. Lösungstest in Toluol: Ein kleiner Abschnitt der fluorierten Folie wurde in 5 ml frischen Toluols bei Siedetemperatur gelöst. Es wurde festgestellt, ob die Auflösung vollständig eintrat, oder ob ein Rückstand von ungelöstem fluoriertem Polyäthylen zu beobachten war (fluorierte Kohlenwasserstoffketten sind in siedendem Toluol unlöslich). Diese Prüfung bot insofern keine eindeutige Beurteilung, als vernetztes Polyäthylen, welches kein Fluor enthält, ebenfalls schwer löslich ist.

2. Infrarot-Absorptionsspektrogramm: Die IR-Untersuchung (Beckman IR-SA) erlaubte die eindeutige Bestätigung, daß die beim Toluoltest positiv gefundenen Proben eine Fluorierung aufweisen und C–F-Bindungen vorliegen. Im weiteren konnten Aufschlüsse über die Strukturänderung der Makromoleküle bei der Fluorierung erhalten werden. – Zur leichteren Interpretation des IR-Diagramms wurden zwei Folien von 0,02 mm Dicke aus Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen gemessen. – Abb. 1 zeigt das Diagramm des bei den Ver-

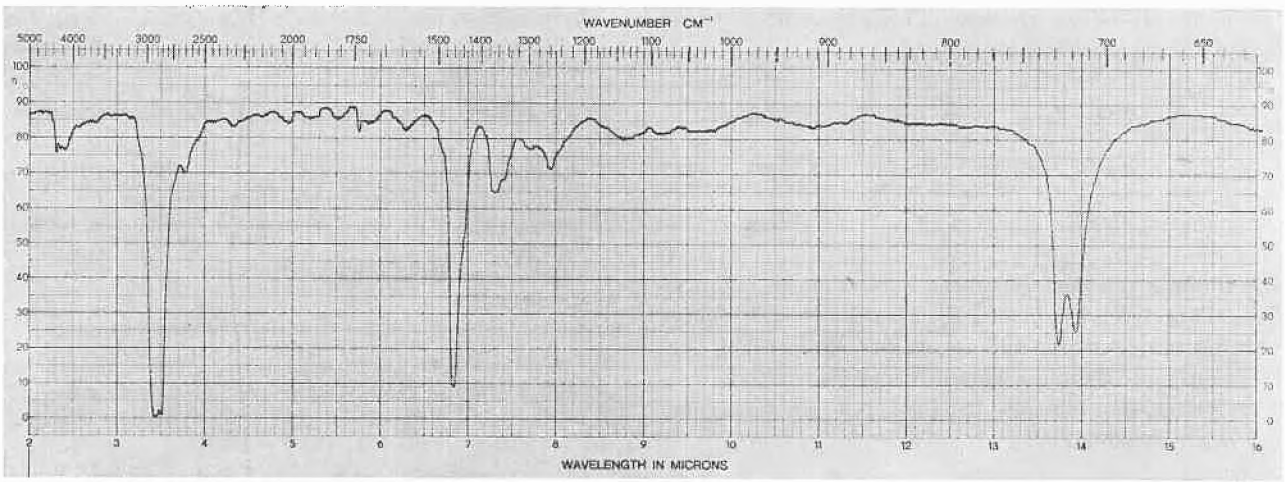


Abb. 1. Polyäthylen

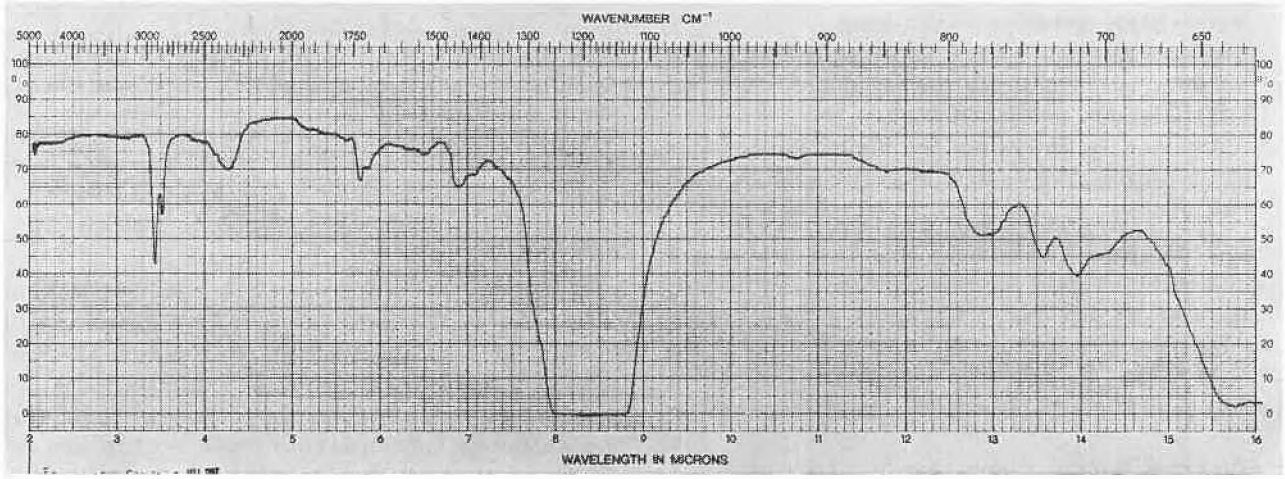


Abb. 2. Polytetrafluoräthylen

suchen verwendeten unbehandelten Polyäthylenfilmes, während Abb. 2 das Diagramm von Polytetrafluoräthylen zeigt. – Die Gegenüberstellung der beiden Diagramme ergibt das in Tabelle 1 festgehaltene Bild.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der IR-Diagramme von Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen

Peak bei cm^{-1}	Polyäthylen	Polytetrafluoräthylen
720 / 730	$-CH_2$-Pendel oder Rocking-Schwingungen Aufspaltung des Dubletts wächst mit zunehmender Kristallinität	Abnahme
770	Nicht vorhanden	$-C_2H_2$-Gruppe als Seitenkette
1200		C—F-Bindungen. Die C—F-Gruppierung tritt mit einer sehr starken Absorption auf, so daß auch geringe Anteile nachweisbar sind
1250	$-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH_3$	Überdeckt durch C—F-Bindungen bzw. verschwunden wegen Fluorierung
1370	$-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{CH}}}}$	Wie oben
1470	Ebene Deformationsschwingungen der H-Atome	Gering wegen C–F
1721 / 1733	Carbonylgruppen	Etwas vergrößert
2940	Valenzschwingungen der —C—H der CH_2-Gruppen	Verringert wegen C—F

Wie aus den beiden Diagrammen und der Tabelle 1 ersichtlich, nimmt die Kristallinität bei Polytetrafluoräthylen, gegenüber Polyäthylen, stark ab. Die Absorption im Zusammenhang mit der Wasserstoffbindung zum Kohlenstoffatom verschwindet weitgehend zugunsten der C—F-Bindung. Die Carbonylbindungen, welche von der Herstellung, Verarbeitung oder der nachträglichen Luftoxydation herrühren, sind bei Polytetrafluoräthylen etwas vermehrt vorhanden.

Der Vergleich der Diagramme der reinen Materialien erlaubt nun die Interpretation des Erfolges einer Oberflächenfluorierung von Polyäthylen.

Untersuchungsergebnisse

Versuchsgruppe 1 und 2: Die Fluorierungsversuche mit der Philips-UV-Lampe bei 80 °C und 115 °C während je 1 Stunde waren erfolglos. Nach dem IR-Diagramm trat eine Fluorierung nicht ein, weil offenbar eine Radikalisierung des Fluors in unzulänglichem Maße stattfand. Im Toluoltest konnte dagegen eine teilweise Unlöslichkeit festgestellt werden, welche offenbar auf eine gewisse Oberflächenvernetzung zurückzuführen ist.

Versuchsgruppe 3: Bei einer Fluorierung während 3½ Stunden bei einer Temperatur von 120 °C mit der Philips-UV-Lampe wurde ein gewisser Erfolg erhalten. Bis auf einen kleinen Rest zersetzte sich die Folie, schmolz zum Teil auf dem Nickelblechträger auf und kondensierte sich zum Teil an der Plexiglasplatte als klebrige harzartige Tropfen. – Das noch erhaltene Folienstückchen war klebrig und zeigte im IR-Spektrogramm geringe Anteile einer C—F-Bindung, starke Abnahme der Pendelschwingungen der $-CH_2$-Gruppen bzw. Verkürzung der CH_2-Folge in der Kette und ein Verschwinden der Kristallinität (Abb. 3). Im weiteren nehmen die Carbonylgruppen stark zu, da, bedingt durch die Apparatur und die Versuchsanordnung, eine geringe Luftverunreinigung des Fluors möglich war. Da beim Angriff von Sauerstoff, neben den Doppelbindungen, vornehmlich tertiäre Kohlenstoffatome bevorzugt werden, ist der Rückgang der tertiären Bindungen bei 1370 cm^{-1} verständlich. Diese Erscheinungen erlauben den Schluß. daß durch das UV-Licht die Erwärmung und die lange Reaktionszeit eine Krackung, Oxydation, Radikalisierung und Vernetzung der Ketten eingetreten ist. Die Forcierung der Radikalisierung des Fluors über die Temperatur brachte somit keinen Erfolg. Die

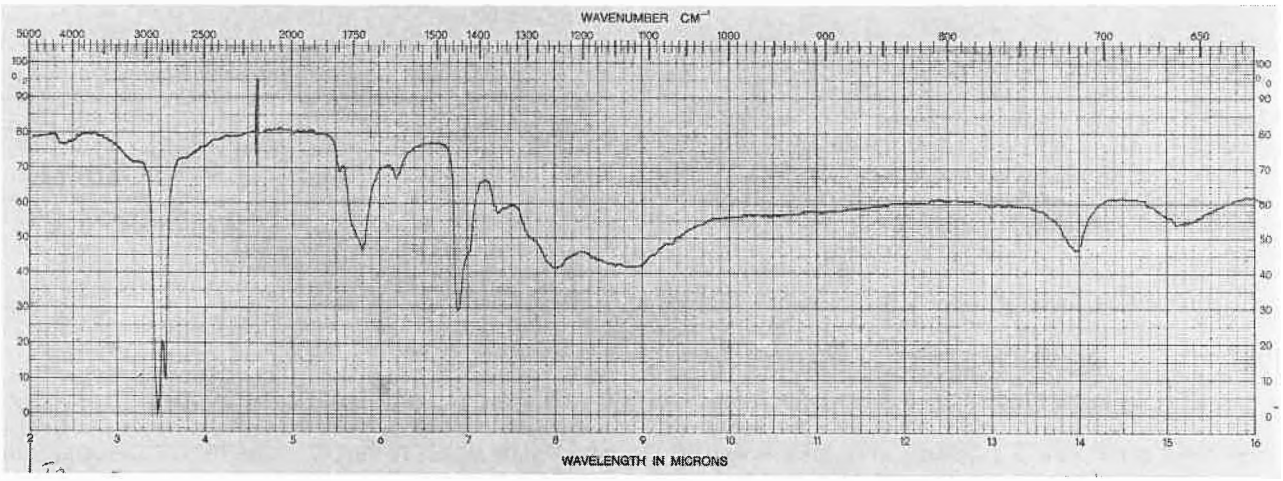


Abb. 3. Versuch 3

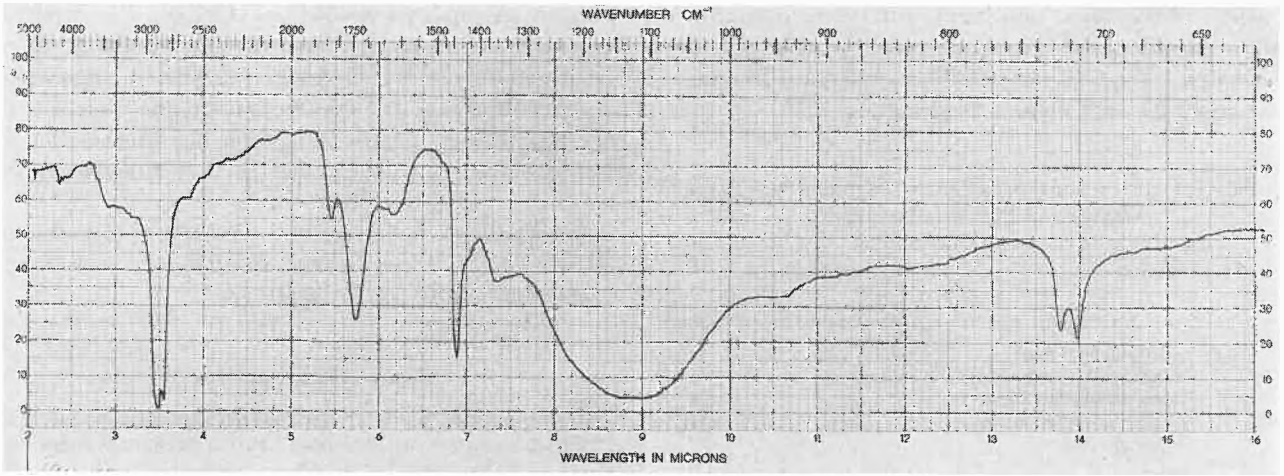


Abb. 4. Versuch 4: Klare Folie

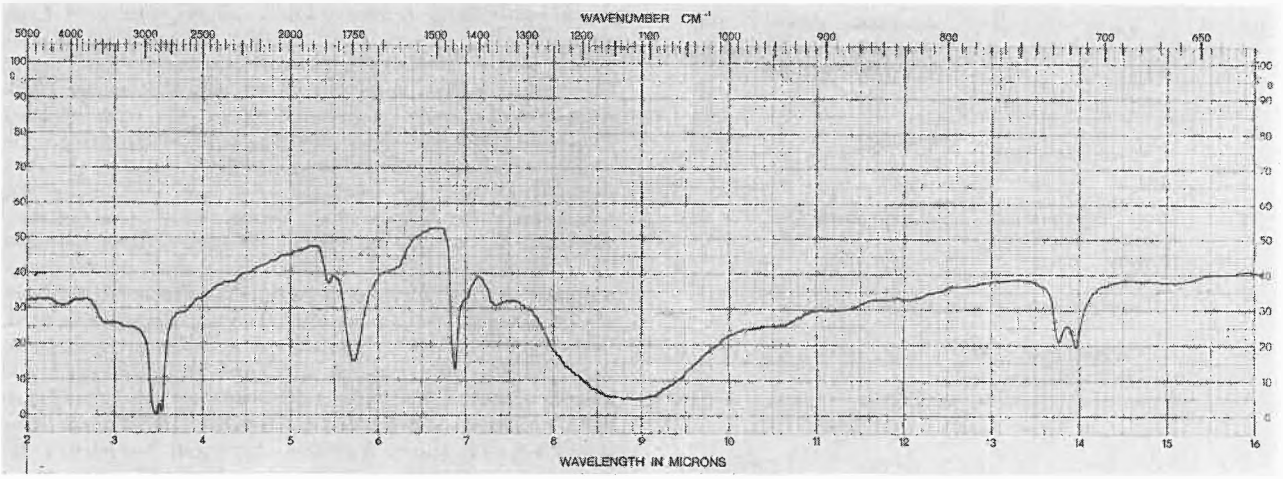


Abb. 5. Versuch 4: Trübe Folie

folgenden Versuche wurden daher mit einer stärkeren UV-Lampe durchgeführt.

Versuchsgruppe 4: Die Belichtung bei diesen Versuchen erfolgte mit der Hg-Dampflampe bei 90 °C während 3½ Stunden. Die erhaltene Folie ist stellenweise trüb und hat, ähnlich dem Polytetrafluoräthylen, einen antiadhäsiven Griff. – Das IR-Spektrogramm zeigt, daß eine merkliche Fluorierung eintritt (Abb. 4 und 5). Die Carbonylgruppen nehmen wegen der Oxydation deutlich zu. – Die Gegenüberstellung der Diagramme von klaren und getrübten Folienstellen (Abb. 4 und 5) zeigt keine Unterschiede. Bei der getrübten Folie ist lediglich eine erhöhte Streuung der IR-Strahlen festzustellen. – Der Toluoltest ergibt eine vollständig unlösliche Folie. Ein Unterschied zwischen der unorientierten und der verstreckten Folie konnte nicht festgestellt werden. – Die Erhöhung der Intensität der UV-Strahlung ergab somit eindeutig eine Vermehrung der Fluorradikale und damit eine stärkere Oberflächenfluorierung. – Die Temperaturerniedrigung um 30 °C eliminierte die Krakkung des Polyäthylens.

Versuchsgruppe 5: Fluorierung bei 100 °C während 5½ Stunden und Belichtung mit der Hg-Dampflampe. Wie Abb. 6 zeigt, ändert sich das IR-Diagramm mit Ausnahme einer etwas geringeren Carbonyl-Bildung kaum. (Es wurde versucht, durch bessere Spülung des Reaktionsgefäßes mit Fluor den mit der Polyäthylenfolie eingeschleppten Sauerstoff zu verdrängen.) Eine stärkere Fluorierung wurde nicht erreicht, weil sie sich nur auf die Oberfläche auswirken kann. Ein Unterschied zwischen der unorientierten und der verstreckten Folie konnte auch hier nicht festgestellt werden (Abb. 7).

Versuchsgruppe 6: Fluorierung bei 100 °C während 1 Stunde und Belichtung mit der Hg-Dampflampe. – Das IR-Diagramm (Abb. 8) zeigt eine bedeutende Absorptionsabnahme im C—F-Bereich. – Der Toluoltest zeigt ein Anlösen der Folie, allerdings in geringerem Maße als bei der unbehandelten Polyäthylenfolie. Das Diagramm ist dem des reinen Polyäthylens sehr ähnlich, zeigt aber eine deutliche, wegen der Existenz vieler Isomere sehr breite Absorption zwischen 1000 und 1200 cm^{-1}, welche der C—F-Bindung entspricht.

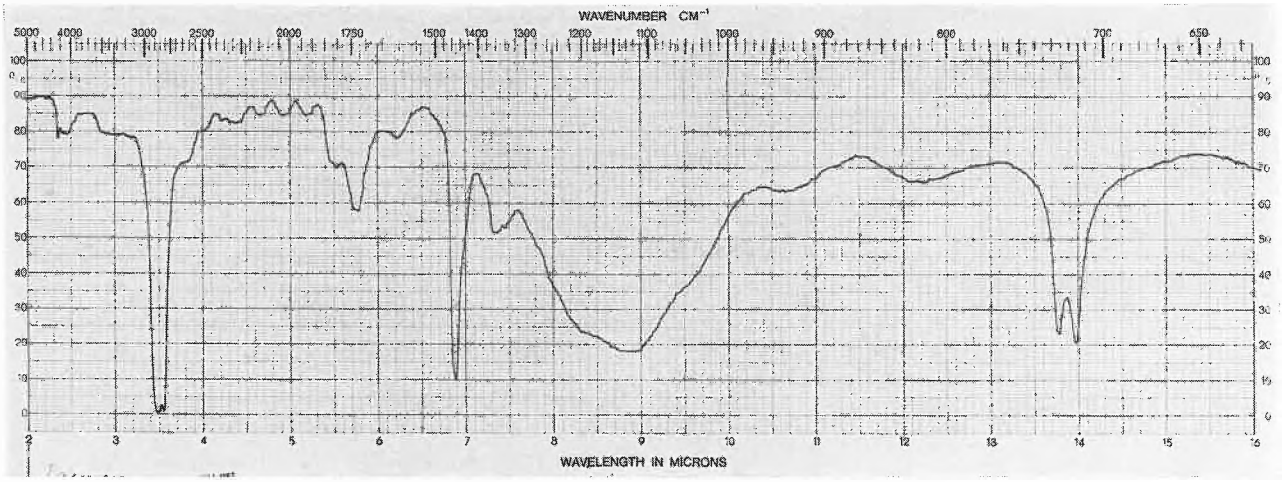


Abb. 6. Versuch 5: Folie unverstreckt

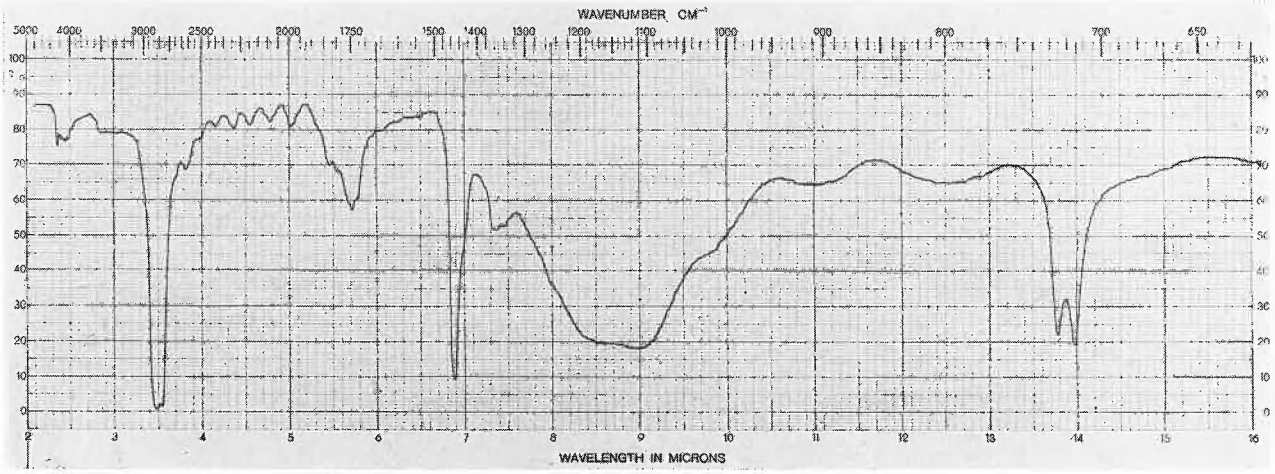


Abb. 7. Versuch 5: Folie 50% verstreckt

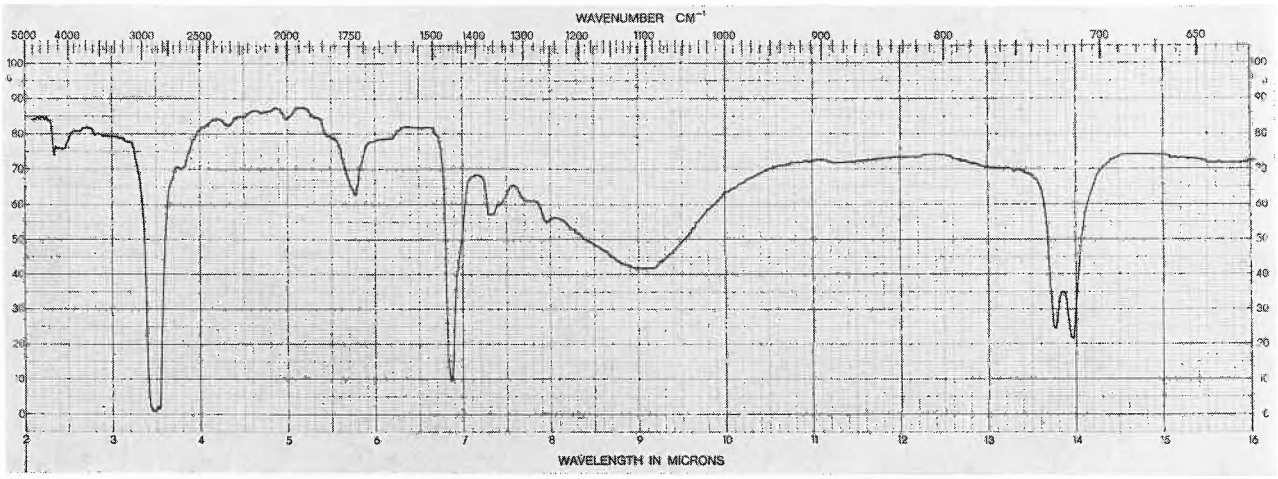


Abb. 8. Versuch 6

3. Zusammenfassung

Wie aus den Untersuchungen und den Resultaten hervorgeht, ist eine Steigerung der Radikalisierung des Fluors über die Temperatur, wegen der Thermoplastizität des Polyäthylens, nicht möglich. Die Lösung besteht in der Intensivierung der UV-Strahlung.

Die Oberflächenfluorierung ist nicht nur abhängig von der Intensität der UV-Strahlung, sondern auch von der Zeit. Durch eine intensivere UV-Strahlung oder eine andere Bestrahlungsart, welche eine stärkere Radikalisierung des Fluors, eventuell verbunden mit einer Radikalisierung der Kettenmoleküle bewirkt, kann die Zeit wesentlich verkürzt werden.

Interessant wären Versuche mit beschleunigten Elektronen oder γ-Strahlen.

Versuche zur Radikalisierung des Fluors und der Kunststoffoberfläche durch beschleunigte Elektronen und γ-Strahlen sind im Gang, die Resultate werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt.

Ein Einfluß der Verstreckung auf die Fluorierungsintensität konnte nicht festgestellt werden.

Die erhaltene Oberflächenfluorierung ergibt ein total anderes Verhalten der vergüteten Oberfläche gegenüber dem unvergüteten Polyäthylen. Die wesentlichsten Eigenschaftsänderungen sind die folgenden:

- Erhöhte Chemikalienbeständigkeit,
- Unlöslichkeit in Lösungsmitteln,
- Erhöhung der Wärmestandfestigkeit,
- Unentflammbarkeit,
- Adhäsionsarme Oberfläche, ähnlich dem Polytetrafluoräthylen.
- Zu den bereits bestehenden hydrophoben kommen die oleophoben Eigenschaften.

Die Oberflächenfluorierung führt zu keinen Schrumpfeffekten wie die Vernetzung, was für viele Anwendungen vorteilhaft ist.

Sofern es gelingt, die Fluorierungszeiten wesentlich zu verkürzen, ergeben sich interessante parktische Anwendungen. Abschließend seien daher einige Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt:

1. Oberflächenvergütung von Kabelisolationen für thermisch beanspruchte Leiter.
2. Oberflächenvergütung von Monofilfäden für Filtergewebe zur Filtrierung von Suspensionen vom Öl/Wasser-Typ, z. B. Abwasserschlamm, Farbstoffsuspensionen usw.
3. Oberflächenvergütung von Monofilfäden für Transportbänder.
4. Oberflächenvergütung von Lagerschalen.
5. Oberflächenvergütung von Zahnrädern.
6. Oberflächenvergütung von Verpackungsfolien für Fette.

Für die Kontrolle der Auswertung der IR-Diagramme danke ich Herrn Prof. Dr. HEDIGER, Eglisau, bestens.

K. TANNER
Technikum Winterthur

Untersuchungen an römischen Wandmalereien*

Summary

Fragments of Roman wall painting from Switzerland have been investigated by electron microscopy, X-ray and electron diffraction, electron microprobe analysis and by X-ray fluorescence spectroscopy. X-ray fluorescence showed that the significant elements of the pigments were copper, calcium and silicium for blue, and iron for yellow, red, brown and light green specimens, respectively. By X-ray diffraction and selected area electron diffraction Egyptian Blue $CaCuSi_4O_{10}$ could be evaluated. Red pigments give X-ray patterns of Hematite α-Fe_2O_3. From microprobe analyses, the author considers yellow pigments to be Ochres (Kaolinite with traces of α-FeOOH) and light green pigments Glauconite, a clay mineral containing Fe^{2+} and K^+. The structure of the painting was evaluated and compared with VITRUV's instructions. The technical quality of the specimens described seems to be much lower than that of specimens from Italy, which have been described in the literature.

B. KAPOSSY[1] veröffentlichte 1966 die Rekonstruktion von Wandmalereien aus zwei römischen Villen in der Schweiz, von denen die eine 1941 in Münsingen und die andere 1947 im Hinterbohl bei Hölstein BL entdeckt worden war. Über die Pigmente und den Aufbau der Fragmente vorerst der Hölsteiner Villa wird nachfolgend berichtet (ein Übersichtsartikel ist andernorts in Vorbereitung[2]).

Seit der Arbeit von W. KLINKERT[3] weiß man, daß sich das römische Wandbild von modernen Fresken auch in der Herstellungsweise unterscheidet. Während ein modernes Fresko von der Mauer bis zum Malgrund immer feinkörnigere Putzschichten enthält, ist die Abfolge der Korngröße beim klassischen antiken Fresko-Wandbild gerade umgekehrt (Abb. 1). Bis zu sieben aufeinanderfolgende Putzschichten, die gegen außen (vom Mauerwerk weg) immer grobkörniger werden und nur zuäußerst wieder ausgeglichen sind, begünstigen das Herausdiffundieren des Wassers; während moderne Fresken

* Vorgetragen vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1968.

[1] B. KAPOSSY, Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein, *Acta Bernensia 4* (1966).

[2] R. GIOVANOLI, Untersuchungen an Fragmenten von römischen Wandmalereien, *Jb. Schweiz. Ges. Ur- u. Frühgeschichte* (Basel), im Druck. Daselbst ausführliche Bibliographie.

[3] W. KLINKERT, Bemerkungen zur Technik der pompejanischen Wanddekoration, *Mitt. dtsch. arch. Inst., Röm. Abt. 64* (1957) 111.

demnach von außen nach innen trocknen, ist beim antiken Wandbild das Gegenteil der Fall. Der Malgrund bleibt daher sehr lange feucht, und die mit Kalkmilch angeriebenen Pigmente verbinden sich mit dem noch nicht abgebundenen $Ca(OH)_2$ des feuchten Malgrunds sehr innig und dauerhaft.

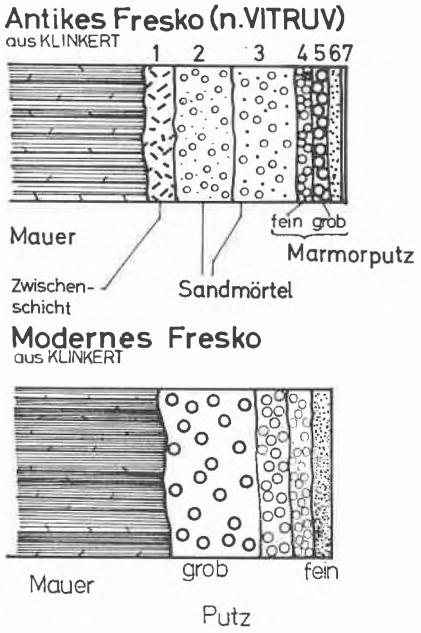


Abb. 1. Schematische Darstellung des Aufbaus antiker bzw. moderner Freskowandbilder

Die in dieser Arbeit untersuchten Malereifragmente – nachstehend werden diejenigen aus Hölstein besprochen – bestehen aus Bruchstücken von 10 bis 20 cm Durchmesser und 2 bis 3 cm Stärke. Die vorkommenden Farbtöne können auf die Grundfarben Blau, Weinrot, Lichtgrün, Gelb und endlich auf das Weiß des Kalkstucks zurückgeführt werden. Alle blauen Fragmente sind stark ankorrodiert, die roten in geringerem Ausmaß, und die übrigen sind gut erhalten.

Durch Röntgenfluoreszenz wurde folgender Elementbestand ermittelt:

- im Kalkputz Ca (Begleitelement: Sr) und Si,
- in blauen Pigmentschichten Cu, Ca, Si,
- in roten Pigmentschichten Fe, Si, Ca (ferner Spuren von Cu),
- in gelben und grünen Schichten Spuren von Fe, sonst wie reiner Kalkputz.

Durch Röntgenbeugung, teilweise nach dem Herauslösen des Hauptbestandteils aller Pigmentschichten, des Kalks, konnten die Pigmente α-Fe_2O_3 (Hämatit) und $CaCuSi_4O_{10}$ (Ägyptischblau) identifiziert werden. Alle anderen farbgebenden Körper sind dagegen jenseits der röntgenographischen Erfassungsgrenze. Durch Elektronenbeugung konnten an grünen und gelben Fragmenten vermittelst Extraktions-Oberflächenabdrücken Tonminerale nachgewiesen werden, während in blauen Fragmenten die (*hho*)-Zone des Ägyptischblaus aufgefunden wurde.

Für die Untersuchung mit der Elektronen-Mikrosonde CAMECA des Laboratoriums für Mikro-Röntgenspektroskopie der Universität Bern (Leitung: Professor W. Nowacki) wurden aus den Fragmenten herausgebrochene Stücke von ½ bis 1 cm Durchmesser quer angeschliffen und poliert. Danach konnten Aufnahmen im Fluoreszenzlicht der jeweiligen Elemente aufgenommen werden; hier wird (in Abb. 2) als Beispiel ein rotes Fragment gezeigt. Die hellen Stellen geben den Ort des Elementvorkommens an. Man erkennt die hier etwa 40 μ starke Pigmentschicht, in der sich alles Eisen, die Hauptmenge des Siliciums, aber nur vereinzelt Spuren von Kupfer vorfinden. Das Calcium tritt vor allem in den unter der Pigmentschicht liegenden Putzschichten in Erscheinung.

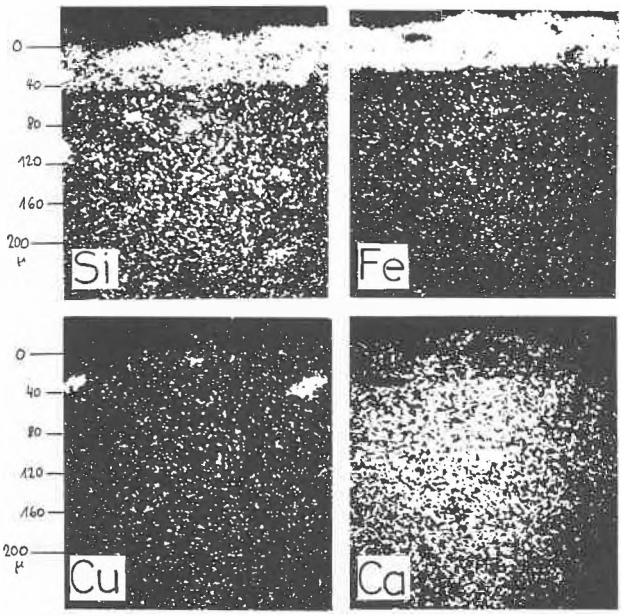


Abb. 2. Querschnitt durch ein rotes Wandbildfragment aus Hölstein; Bilder im Fluoreszenzlicht des jeweiligen Elements (gleicher Ausschnitt). CAMECA-Mikrosonde

Analoge Aufnahmen an weiteren Malereifragmenten zeigen, daß die Pigmentschicht bei blauen Proben durchwegs sehr dick und heterogen aufgebaut ist, während an gelben und grünen Proben bedeutend dünnere und sehr homogene Pigmentschichten zu finden sind. Ein Beispiel für die gute Einarbeitung einer grünen Pigmentschicht in den Malgrund bietet Abb. 3; hier wird die Elementkonzentration als Profil in willkürlichen Einheiten als Funktion der Schichttiefe dargestellt. Der parallele Verlauf der Eisen- und Kaliumkonzentration und die Abwesenheit von Kupferverbindungen gestatten insgesamt den Schluß, daß der farbgebende Körper hier das Tonmineral Glaukonit (Grünerde) ist. Wegen der sehr

dünnen Pigmentschicht und der gegenüber dem Hauptbestandteil Kalk sehr geringen Konzentration des Glaukonits konnte röntenfluoreszenzspektrometrisch nur das Eisen, nicht aber das Kalium nachgewiesen werden (vgl. oben).

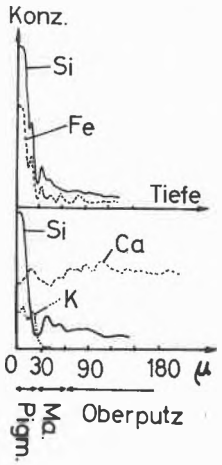


Abb. 3. Konzentrationsprofil eines lichtgrünen Wandbildfragments aus Hölstein. Pigm. = Pigmentschicht; Ma. = Marmorkalkputz. CAMECA-Mikrosonde

Übrigens muß in diesem Falle das Silicium in zwei verschiedenen Phasen (Kristallarten) vorliegen, da es unter der Pigmentschicht, im Oberputz, nochmals auftritt, obwohl hier kein Glaukonit vorliegen kann. Auf Grund der röntgenographischen Befunde handelt es sich bei dem in der Tiefe angezeigten Silicium mit Sicherheit um Quarz, d.h. um Sandkörner.

Gesamthaft darf gesagt werden, daß die gelben und grünen Farbtöne echte antike «Fresco Buono»-Technik im Sinne KLINKERTS (bzw. VITRUVS) darstellen, daß die blauen Fragmente dagegen kaum mehr einer echten Fresko-Technik entsprechen, während die roten Fragmente eine Zwischenstellung einnehmen. Es ist nun nicht einzusehen, weshalb ein und derselbe Handwerker die eine Farbe und ihren Auftrag beherrscht und die andere gar nicht; die Unterschiede im Auftrag müssen ihren Grund in der Sache haben. Nach synthetischer Herstellung des Ägyptischblaus, dessen spektroskopische Untersuchung A. LUDI[4] besorgte, konnten wir die Angaben der Alten bestätigen: Das grobkristalline Rohprodukt erleidet beim Zermörsern eine erhebliche Abschwächung der Farbtiefe (ohne daß sich das Absorptionsspektrum ändert). Die blauen Fragmente müssen somit in voller Absicht dick und mit einem zusätzlichen Bindemittel bemalt worden sein, weil andernfalls eine feinkörnigere und in der Farbtiefe unbefriedigende Fraktion des Ägyptischblaus hätte verwendet werden müssen. Auch diejenigen roten Fragmente, die kleine Anteile von Ägyptischblau enthalten, sind demnach absichtlich dicker ausgeführt.

Schließlich kann gesagt werden, daß die vier vorgefundenen Schichten (Pigment, 20 bis 100 μ; Marmorkalkputz, etwa 20 μ; Oberputz, etwa 1 mm; Unterputz 2 bis 3 cm) nicht an die technische Qualität der besten Vorbilder, etwa in Pompeji, heranreichen.

Der Autor ist Herrn G. BURRI und Herrn H. RUDOLF (Laboratorium für Mikro-Röntgenspektroskopie der Universität Bern), Fräulein E. ETTINGER, Herrn W. FAHRER und Herrn A. PORTMANN (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern) für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANOLI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

[4] A. LUDI und R. GIOVANOLI, Die Lichtabsorption von $CaCuSi_4O_{10}$; Cu^{2+} in planar quadratischer Koordination, *Naturwiss. 54* (1967) 88.

Zur heterogenen Katalyse der Bildung von Fluorophosphaten*

Summary

The incubation time of the reaction of NH_4HF_2 with P_4O_{10} —37 minutes at room temperature—can be reduced by the presence of aqueous vapour and by the catalytic action of several metals. This reduction depends on the degree of humidity and the active surface of the metal catalyst added. PO_3F^{2-}, $PO_2F_2^-$ and $P_2O_5F_2^{2-}$ ions were shown to be the reaction products by means of cellulose chromatography.

Einleitung

Um reines, für reaktionskinetische Untersuchungen geeignetes Natriumdifluorophosphat darzustellen, setzten RYSS und TUL'CHINSKII[1] Natriumhydrogenfluorid** mit Phosphorpentoxid bei 110 bis 320 °C um, wobei neben der gewünschten Reaktion

$$2\,NaHF_2 + P_2O_5 = 2\,NaPO_2F_2 + H_2O$$

noch Nebenreaktionen stattfanden, die zur Bildung von Dinatriummonofluorophosphat, Na_2PO_3F, führten. Mischungen mit dem Molverhältnis $NaHF_2 : P_2O_5 = 3, 4$

* Eingegangen am 9. Februar 1968.

** Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde dieselbe Reaktion von den gleichen Autoren auch mit Kaliumhydrogenfluorid durchgeführt[2].

[1] I.G. RYSS und V.B. TUL'CHINSKII, *Zh. Neorg. Khim. 7* (1962) 1313 und *Russ. J. Inorg. Chem. 1962*, 677.

[2] V.B. TUL'CHINSKII, I.G. RYSS und V.I. ZUBOV, *Zh. Neorg. Khim. 11* (1966) 2694.

und 6 lieferten 58, 67 und 78% der theoretischen Menge an $NaPO_2F_2$. Denselben Reaktionsverlauf beobachtet man, wenn an Stelle von $NaHF_2$ Ammoniumfluorid eingesetzt wird[3]. Wegen der andersartigen Löslichkeitsverhältnisse kann jedoch das entstehende Ammoniumdifluorophosphat nicht in reiner Form isoliert werden.

Da wir diesen Typus von Reaktionen auf die Reihe der Arsenverbindungen übertragen wollten, schien es von Interesse, die optimalen Bedingungen für die Synthese von Fluorophosphat zu ermitteln. Es war zu erwarten, daß bei Verwendung des tiefer schmelzenden Ammoniumsalzes an Stelle von $NaHF_2$ die Reaktion unter milderen Bedingungen einzuleiten ist. Deshalb versuchten wir, die Umsetzung mit Ammoniumhydrogenfluorid, NH_4HF_2, durchzuführen. Tatsächlich ließ sich diese Umsetzung durch Erhitzen auf nur etwa 60 °C einleiten. Bei Versuchen, die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, zeigte es sich zudem, daß sie durch Metalle und Wasserdampf in erheblichem Maß katalysiert wird.

Bei der dünnschicht- und papierchromatographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte es sich, daß neben den obenerwähnten Ionen $PO_2F_2^-$ und PO_3F^{2-} zusätzlich noch das Difluorodiphosphat-Ion, $P_2O_5F_2^{2-}$, entstanden war. Van Wazer *et al.*[4] hatten dieses Ion im System $P_4O_{10}/HF/H_2O$ vermutet. Diese Vermutung konnte auf Grund der Untersuchungen von Stölzer und Simon[5], die 1963 $P_2O_5F_2^{2-}$ auf anderem Wege herstellen und in Form verschiedener Salze isolieren konnten, bestätigt werden.

Experimentelles

Phosphorpentoxid, Ammoniumfluorid, Ammonium- und Kaliumhydrogenfluorid waren Merck-Präparate. Das Ammoniumhydrogenfluorid wurde während 12 h im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, die anderen Fluoride im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid.

Da bei Festkörperreaktionen die Größe der Oberfläche der reagierenden Substanzen eine wesentliche Rolle spielt, wurde zur Ermittlung der Korngrößeverteilung des Ammoniumhydrogenfluorids eine Analysensiebung in der Prüfsiebmaschine «Lavib ST 52» durchgeführt. Die Siebdauer betrug 10 min und die Einwaage 30 g (Tabelle 1, Abb. 1).

Tabelle 1. Siebanalyse des verwendeten Ammoniumhydrogenfluorids

Sieb DIN 4188 [mm]	Klassenrückstand [g]	[%]	Rückstandssumme R [%]
+ 0,8	1,1	3,7	3,7
+ 0,5	3,7	12,3	16,0
+ 0,25	12,5	41,7	57,7
+ 0,2	4,9	16,3	74,0
+ 0,16	4,5	15,0	89,0
+ 0,1	2,9	9,7	98,7
+ 0,063	0,4	1,3	100,0

[3] W. Lange, *Chem. Ber. 62* (1929) 786.
[4] D. P. Ames, S. Ohashi, C. F. Callis und J. R. van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 6350.
[5] C. Stölzer und A. Simon, *Chem. Ber. 96* (1963) 288.

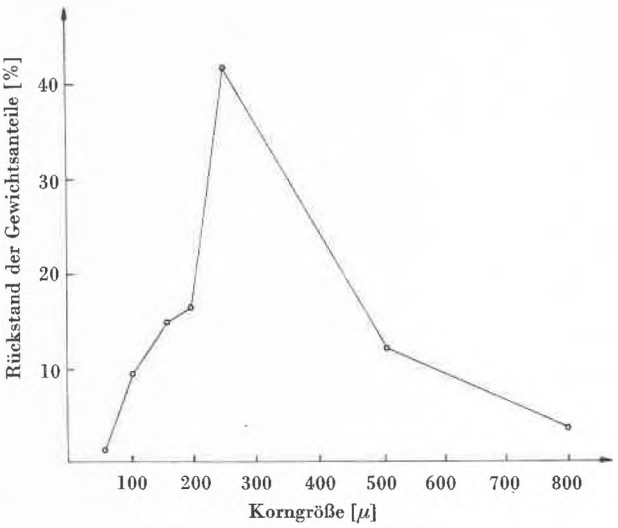


Abb. 1. Kornverteilung des verwendeten Ammoniumhydrogenfluorids

Die Reaktion zwischen NH_4HF_2 und P_2O_5 wurde einmal in einem Porzellantiegel, dann aber in einem Platintiegel ausgeführt. Dabei machten wir die Beobachtung, daß im Porzellantiegel das Gemisch auf etwa 60 bis 70 °C erwärmt werden mußte, im Platintiegel jedoch die Reaktion schon bei Raumtemperatur einsetzte, was offenbar auf eine Katalyse durch Platin beruhte. Um den Einfluß des Platins und anderer Metalle bei dieser Reaktion zu studieren, brachten wir daraufhin die Reaktionsmischung in einem Teflonbecher in Gegenwart von verschiedenen Metallen zur Reaktion. Bei diesen Versuchen stellten wir fest, daß die Reaktionszeit von Art und Oberfläche des katalytisierenden Metalls, außerdem aber auch noch von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist.

Als Katalysatoren wurden Metallplättchen von rechteckiger Form verwendet. Diese wurden vor jedem Versuch mit einem Poliertuch (SIA) behandelt, mit trockenem Äther gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Magnesium wurde in Form von Spänen verwendet, die mit trockenem Äther gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet wurden.

Für die Durchführung der Versuche wurden jeweils Mischungen mit dem Molverhältnis $z = NH_4HF_2 : P_2O_5 = 2$, 3 und 4 verwendet; die Einwaagen betrugen jeweils 1,80 g P_2O_5 (0,012 Mol) und 1,44 g NH_4HF_2 (0,025 Mol) für $z = 2$, 2,16 g NH_4HF_2 (0,037 Mol) für $z = 3$ und 2,88 g NH_4HF_2 (0,050 Mol) für $z = 4$.

Zum Vergleich führten wir die Reaktion auch mit NH_4F[3] (Molverhältnis $z = 3$) und KHF_2[2] ($z = 4$) unter den gleichen Bedingungen durch. Die Einwaagen betrugen 1,80 g P_2O_5 (0,012 Mol) und 1,38 g NH_4F (0,037 Mol) bzw. 3,95 g KHF_2 (0,050 Mol). Die Mischungen der beiden Komponenten wurden zunächst in einem Teflonbecher unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Ansätze mit Ammoniumfluorid und Kaliumhydrogenfluorid zeigten unter diesen Bedingungen auch nach mehreren Tagen keine Reaktion, während NH_4HF_2 mit P_2O_5 sich ohne sichtbare Gas- und Wärmeentwicklung nach 2 bis 3 Tagen, je nach Molverhältnis, umgesetzt hatte. Die Reaktionsprodukte wurden dünnschichtchromatographisch nachgewiesen (s. u.).

In einer zweiten Versuchsreihe wurde versucht, dieselben Reaktionsgemische in Gegenwart von Metallen umzusetzen. Die beiden Komponenten wurden während 3 min in einer verschlossenen Polyäthylenflasche gut durchgemischt und die Mischung über den in einem Teflonbecher (Durchmesser = 3,5 cm) vorgelegten Katalysator gleichmäßig verteilt.

Gemessen wurde der Zeitraum zwischen dem Beschicken des Reaktionsgefäßes mit den Edukten und dem Eintritt der sehr heftig verlaufenden Reaktion, im folgenden Inkubationszeit genannt, ferner die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit des Raumes, in dem die Versuche durchgeführt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Wurden verschiedene Mischungen der Edukte P_4O_{10} und NH_4HF_2 bei Raumtemperatur der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so trat nach einer Einwirkungszeit von 30 bis 48 min (Tabelle 4) eine sehr heftige Reaktion unter starker Wärme- und Gasentwicklung ein, und es bildeten sich dabei klare Schmelzen. Noch kürzere Inkubationszeiten wurden ermittelt, wenn die Reaktion zudem noch in Gegenwart von Metallen durchgeführt wurde. In den Tabellen 2 und 3 sowie in Abb. 2 sind einige Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 2. Der Einfluß von Wasserdampf und von Platin + Wasserdampf auf die Inkubationszeit für verschiedene Mischungen von Ammoniumhydrogenfluorid und Phosphorpentoxid. Temperatur: 22 °C. Relative Luftfeuchtigkeit: 61 %

Molverhältnis z	Katalysator	Oberfläche des Pt-Bleches [cm²]	Inkubationszeit[a] [min]
2	Wasserdampf	–	29
3	Wasserdampf	–	21
4	Wasserdampf	–	16
2	Pt + Wasserdampf	8	23
3	Pt + Wasserdampf	8	15
4	Pt + Wasserdampf	8	11

[a] Die Inkubationszeiten waren innerhalb ± 1 min reproduzierbar.

Tabelle 3. Einfluß verschiedener Metalle auf die Inkubationszeit für die Mischung von Ammoniumhydrogenfluorid und Phosphorpentoxid mit dem Molverhältnis $z = 2$ in Gegenwart von Wasserdampf. Temperatur: 22 °C. Relative Luftfeuchtigkeit: 56 bis 58 %

Katalysator	Oberfläche bzw. Menge [cm²] bzw. [g]	Inkubationszeit[a] [min]
–	–	37
Fe	8	31
Ni	8	28
Cu	8	21
Zn	8	28
Pt	8	21
Au	6	22
Mg[b]	0,3	21

[a] Die Inkubationszeiten waren innerhalb ± 1 min reproduzierbar.
[b] Bei diesem Versuch konnte beobachtet werden, wie sich die Partikeln des Gemisches zuerst um den Mg-Span ordneten und wie dann von hier aus die Reaktion einsetzte.

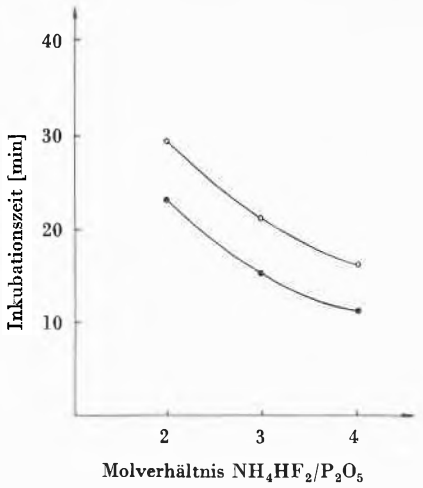


Abb. 2. Abhängigkeit der Inkubationszeit vom Molverhältnis NH_4HF_2/P_2O_5 in Gegenwart von Wasserdampf ○——○ und Wasserdampf + Platin ●——●

Um näheren Aufschluß über einen möglichen Reaktionsmechanismus gewinnen und den Einfluß der Wärmetönung einer Hydratation des P_4O_{10}[6]

$$P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow (HPO_3)_4 + 56{,}2 \text{ kcal}$$
$$(HPO_3)_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_4P_2O_7 + 26{,}6 \text{ kcal}$$
$$2H_4P_2O_7 + 2H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 12{,}2 \text{ kcal}$$

abschätzen zu können, wurde 1. die Temperatur der Mischungen während der Inkubationszeit gemessen, 2. die Reaktion unter Feuchtigkeitsausschluß durch Temperaturerhöhung ausgelöst und 3. die Menge Wasser bestimmt, die von den verschiedenen Mischungen bis zum Ende der Inkubationszeit aufgenommen wurde.

In den Mischungen mit $z = 2$ und 3 konnte eine nur geringe (um 2 °C), in derjenigen mit $z = 4$ überhaupt keine Temperaturerhöhung festgestellt werden. Im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen reagieren alle Mischungen erst beim Erwärmen auf etwa 60 °C. Außerdem betrug das Molverhältnis Phosphorpentoxid/adsorbierter Wasserdampf 18 für die Mischung mit $z = 2$ und 27 für jene mit $z = 3$, während in Mischungen mit $z = 4$ eine analoge Bestimmung wegen des raschen Eintritts der Reaktion nicht durchführbar war; nach Ablauf der Reaktion war jedoch der adsorbierte Wasserdampf durch die von der Reaktion verursachte Gewichtsabnahme durch Gasentwicklung gerade kompensiert.

Die als Katalysatoren wirkenden Metalle büßen – mit Ausnahme von Platin – nach dreimaligem Gebrauch ihre Aktivität ein, vielleicht infolge Ausbildung einer Fluoridschicht. Andererseits trat eine Verkürzung der Inkubationszeit ein, wenn der Katalysatoranteil, d.h. die Metalloberfläche bzw. der Gehalt an Wasserdampf, vergrößert wurde (Tabelle 4).

[6] J. R. VAN WAZER, *Phosphorous and its Compounds*, Interscience Publishers, New York 1958, Band I.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Inkubationszeiten von der Platinoberfläche und vom Wasserdampfgehalt. Temperatur: 22 °C, Mischungen mit $z = 2$

Pt-Oberfläche [cm²]	Relative Luftfeuchtigkeit [%]	Inkubationszeit [min]
2	57	32
4	57	26
8	57	22
–	50	48
–	56	37
–	62	30

In Mischungen aus NH_4F und P_4O_{10} vom Molverhältnis $z = NH_4F : P_2O_5 = 3$ konnte bei Zusatz von Platin und in Anwesenheit von Wasserdampf auch nach mehreren Stunden keine Umsetzung festgestellt werden, während in Mischungen aus KHF_2 und P_4O_{10} mit dem Molverhältnis $z = KHF_2 : P_2O_5 = 4$ in mehrere Stunden dauernder Reaktion eine Umsetzung beobachtet wurde. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Reaktivität der verschiedenen Fluoride von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung abhängig ist, die im NH_4F besonders ausgeprägt und im NH_4HF_2 schwächer als im KHF_2[7] ist. Ein Bildungsmechanismus kann auf Grund dieser ersten, orientierenden Ergebnisse nicht angegeben werden.

Zur Chromatographie von Fluorophosphaten

Wie bereits erwähnt, ergaben die dünnschicht- und papierchromatographischen Untersuchungen der Schmelzen die Anwesenheit der Ionen $PO_2F_2^-$, PO_3F^{2-}, $P_2O_5F_2^{2-}$ und PO_4^{3-}.

Papierchromatographisch wurden Fluorophosphate bereits von KOLDITZ und FELTZ[8], von VAN WAZER *et al.*[4] und von STÖLZER und SIMON[5] unter Benutzung saurer und schwach ammoniakalischer[8] sowie auch stark ammoniakalischer[5] Fließmittel erfaßt. Bezüglich des sauren Fließmittels (75 ml Isopropanol, 25 ml Wasser, 5 g Trichloressigsäure, 0,3 ml 20prozentiger Ammoniak) und des stark ammoniakalischen Fließmittels (60 ml *n*-Propanol, 30 ml 25prozentiger Ammoniak, 10 ml Wasser) wurde auf die Erfahrung dieser Autoren zurückgegriffen. Letzteres wurde zur Trennung der Ionen $P_2O_7^{4-}$ und $P_2O_5F_2^{2-}$ verwendet, die im sauren Chromatogramm den gleichen R_f-Wert aufweisen[5].

Für die Trennung der Fluorophosphate benutzten wir Celluloseplatten (beschichtet mit Cellulosepulver Macherey, Nagel MN 300) und zu Vergleichszwecken das Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 a. Auf dem Papier chromatographierten wir etwa 15 h bei 20 bis 22 °C aufsteigend; die gefundenen R_f-Werte stimmten mit den aus der Literatur[5] bekannten überein.

Auf den Celluloseplatten betrugen die Entwicklungszeiten 2 h (ammoniakalisches Fließmittel) bzw. 3 h (saures Fließmittel) bei 20 bis 22 °C aufsteigend. Die Identifizierung erfolgte durch die Molybdänblaureaktion nach HANES und ISHERWOOD[9], mit folgendem Sprühreagens: 1 g Ammoniummolybdat, 85 ml Wasser, 10 ml HCl 1 N, 5 ml 60prozentiger Perchlorsäure. Die Platten wurden besprüht, und das Molybdänblau durch kurze Bestrahlung mit UV-Licht entwickelt.

Auf den Dünnschichtchromatogrammen war die Sequenz der aufgetrennten Ionen dieselbe wie auf den Papierchromatogrammen. Folgende R_f-Werte wurden aus vielen Versuchen ermittelt:

Ion	$PO_2F_2^-$	PO_3F^{2-}	$P_2O_5F_2^{2-}$	PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$
R_f sauer	0,83	0,67	0,54	0,78	0,48
R_f ammoniakalisch	0,83	0,40	0,64	0,21	0,10

Herrn Professor S. FALLAB und den Herren Dres. H. J. HELLER (J. R. Geigy AG) und B. PRIJS danken wir für ihr Interesse an dieser Arbeit.

W. FRINGELI, E. CLASS und H. ERLENMEYER†
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

[7] L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 418.
[8] L. KOLDITZ und A. FELTZ, *Z. anorg. allg. Chem. 293* (1957) 155.
[9] C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD, *Nature* (London) *164* (1949) 1107.

Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit Valinomycin, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität. EMK-Messungen an künstlichen Membranen*

Summary. EMF measurements on liquid membranes show a highly selective interaction of the antibiotic valinomycin with K^+ compared with Na^+. A crystalline 1 : 1 complex of valinomycin with potassium thiocyanate has been prepared.

* Eingegangen am 13. März 1968.

Wie früher gezeigt werden konnte[1,2,3] ergeben sich durch EMK-Messungen an künstlichen Membranen An-

[1] Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia 20* (1966) 436.
[2] Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Microchem. J. 12* (1967) 125.
[3] H.-K. WIPF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 377.

haltspunkte über die Kationenselektivität von Antibiotika (vgl. auch[4]). Diese Selektivitätsreihenfolgen laufen parallel zu den entsprechenden Komplexbildungskonstanten[3,5,6] wie auch zu dem ionenspezifischen Verhalten dieser Antibiotika in Lebermitochondrien[7–13].

Zur Messung derartiger Selektivitätsreihenfolgen hat sich vor allem die folgende Meßkette bewährt:

$$\mathrm{Ag}\,||\,\text{Antibiotikum in } \mathrm{CCl_4}\,||\,\text{Meßgut}\,|\,0{,}1\,\mathrm{M\ NH_4NO_3}\,|\,\mathrm{KCl\ ges.,\ Hg_2Cl_2\,;\ Hg} \qquad (1)$$

Der Aufbau der Indikatorelektrode ist in der Abbildung wiedergegeben. Das Antibiotikum wird als 0,5 bis 1,0 mm dicker Film (Membran) als Lösung (z. B. in Tetrachlorkohlenstoff) auf die Silberplatte 3 aufgebracht und mit Meßgut überschichtet. Je nach Antibiotikum und Probelösung ergeben sich 10 bis 60 Minuten nach Auswechseln des Meßgutes stabile EMK-Werte.

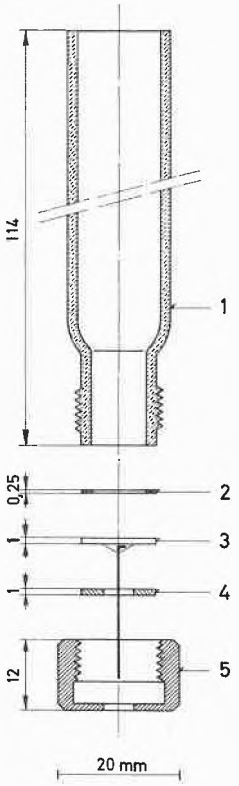


Abb. 1. 1 = Glasrohr mit Gewinde, 2 = Ring aus Polyäthylen, 3 = Silberplatte mit angelöteter Elektrodenableitung, 4 = Gummiring, 5 = Teflonhülse

Einzelheiten über die eingesetzte Referenzelektrode finden sich an anderer Stelle[2]. Für jeweils 0,1 M wässerige Lösungen[14] der Chloride der untersuchten Kationen ergaben sich für eine künstliche Membran aus Valinomycin[15,16,17] (etwa 0,1 M in CCl_4) relativ zum Lithiumion die in der Tabelle wiedergegebenen EMK-Werte.

Tabelle 1. EMK-Werte von Meßkette (1) für Valinomycin bei 25 °C in mV

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0	5 ± 4	43 ± 3	50 ± 4	42 ± 4

Die angegebenen Fehlergrenzen sind die Standardabweichungen.

Dementsprechend ist die Selektivitätsreihenfolge:

$$Rb^+ \gtrsim K^+ \sim Cs^+ > Na^+ \gtrsim Li^+$$

Sie steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Valinomycin in Lebermitochondrien[10] sowie mit EMK-Messungen an Lipidmembranen[4]. Erwartungsgemäß liegen die Komplexbildungskonstanten von Valinomycin mit Kalium- deutlich über denen mit Natriumionen[3,5].

In Analogie zur Herstellung von kristallinen Komplexen von Nonactin[6], Monactin[6], Enniatin A[3] und Enniatin B[3] mit Alkalisalzen (vgl. auch [5]) ist im Hinblick auf die Röntgenstrukturanalyse ein kristallines 1 : 1-Addukt von Valinomycin mit Kaliumrhodanid isoliert worden. Die Infrarotspektren des Produktes unterscheiden sich deutlich von jenen der Ausgangsmaterialien.

Experimentelles

Valinomycin-Kalium-Rhodanid

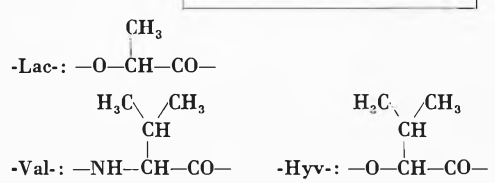
Eine Lösung von 9,4 mg Kaliumrhodanid in 1 ml Aceton wurde bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 108,1 mg Valinomycin in 2 ml Aceton getropft. Der kristalline Ein-

[4] P. MUELLER und D. O. RUDIN, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 26* (1967) 398.
[5] M. M. SHEMYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. T. IVANOV, V. K. ANTONOV, A. M. SHKROB, I. I. MIKHALEVA, A. V. EVSTRATOV und G. G. MALENKOV, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 29* (1967) 834.
[6] LAVINIA A. R. PIODA, H. A. WACHTER, R. E. DOHNER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1373.
[7] C. MOORE und B. C. PRESSMAN, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 15* (1964) 562.
[8] B. C. PRESSMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *53* (1965) 1076.
[9] R. S. COCKRELL, E. J. HARRIS und B. C. PRESSMAN, *Biochemistry 5* (1966) 2326.
[10] S. N. GRAVEN, H. A. LARDY, D. JOHNSON und A. RUTTER, *Biochemistry 5* (1966) 1729.
[11] S. N. GRAVEN, H. A. LARDY und A. RUTTER, *Biochemistry 5* (1966) 1735.
[12] M. HÖFER und B. C. PRESSMAN, *Biochemistry 5* (1966) 3919.
[13] B. C. PRESSMAN, E. J. HARRIS, W. S. JAGGER und J. H. JOHNSON, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *58* (1967) 1949.

[14] Die Lösungen wurden mit Triäthanolamin (etwa 1,0 M) und Essigsäure (etwa 0,5 M) auf $pH = 8$ gepuffert.

[15] H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss. 50* (1963) 689.
[16] M. M. SHEMYAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters 28* (1963) 1921.

[17] Valinomycin: —[-L-Lac-L-Val-D-Hyv-D-Val-]$_3$—



dampfrückstand wurde in etwa 3 ml warmem Essigester gelöst, worauf sich beim Stehenlassen feine Nadeln bildeten. Ausbeute: 89,1 mg (73,8% der Theorie). Zur Reinigung wurde dieses Rohprodukt aus Essigester fraktioniert umkristallisiert. Smp. 253 bis 254°C (Valinomycin Smp. 175 bis 176°C).

$C_{55}H_{90}N_7O_{18}SK$	ber.	C 54,68	H 7,45	N 8,11	K 3,23%
	gef.	C 54,64	H 7,45	N 8,07	K 3,36%

IR-Spektrum ($CHCl_3$)	$\tilde{\nu}_{NH}$	$\tilde{\nu}_{SCN}$	$\tilde{\nu}_{C=O\ Ester}$	$\tilde{\nu}_{Amid\ I}$	$\tilde{\nu}_{Amid\ II}$	$\tilde{\nu}_{C-O\ Ester}$
Valinomycin	3310 und 3390 (Schulter)	–	1755	1655	1535	1180
Valinomycin·KSCN	3310	2060	1740	1655	1535	1195

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 125 aufgenommen.

Die Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe eines integrierenden Digitalvoltmeters (Modell DY-2401 C der Hewlett-Packard Co., Palo Alto, California, USA). Als Impedanzwandler am Eingang des Digitalvoltmeters diente ein Gleichstrom-Meßverstärker Typ 71 S der Firma Knick, Berlin 37 (Deutschland).

Die C,H,N-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt, wobei ein Perkin-Elmer-Modell 240 Elemental Analyzer eingesetzt wurde.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4312) unterstützt worden. Herrn PD Dr. W. KELLER-SCHIERLEIN danken wir für die Überlassung des Valinomycins.

LAVINIA A. R. PIODA, H.-K. WIPF und W. SIMON

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Zur Frage der Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink*

In kalten natürlichen Wässern wird Eisen durch Zink gegen einen Korrosionsangriff kathodisch geschützt. Bei Temperaturen über 60°C kann sich Zink in Trinkwässern bisweilen spontan passivieren, so daß unter diesen Bedingungen in einem Korrosionselement Eisen/Zink das Eisen angegriffen wird. Dieser als Potentialumkehr bekannte Effekt wurde mit elektrochemischen Methoden vor allem von KAESCHE[1] untersucht. Der Morphologie und der Struktur der im Zusammenhang mit der Potentialumkehr gebildeten Deck- und Schutzschichten wurde bisher kaum Beachtung geschenkt.

Da am passiven Zink der kathodische Teilvorgang der Sauerstoffdepolarisation abläuft, ist die Vermutung naheliegend, daß eine Schicht aus *n*-leitendem Zinkoxid wesentlich zu einer Potential- und Stromumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink beitragen muß. Wie das Experiment zeigt, ist jedoch eine bloße Zinkoxidbedeckung für eine Potentialumkehr nicht hinreichend. Es müssen zusätzlich die Bildungsbedingungen eines weiteren Korrosionsproduktes garantiert sein, das durch seine Morphologie befähigt ist, anodische Bezirke gegen die Außenlösung weitgehend abzuschließen. Zudem muß der Stabilitätsbereich dieses Korrosionsproduktes im Vergleich zu Zinkoxid zu tieferen *p*H-Werten hin erweitert sein. Wir erinnern uns[2], daß an anodischen Stellen Zinkionen in die Lösung diffundieren, während sich zur Ladungskompensation gleichzeitig H^+-Ionen zur Anode hin bewegen. Durch die lokal erhöhte H^+-Konzentration wird eine schon vorhandene Zinkoxidschicht abgebaut, was zu einer Vergrößerung der Lokalanoden führt. Eine wirksame Abdeckung einer Lokalanode ist somit nur durch ein Korrosionsprodukt gewährleistet, das bei vergleichsweise tiefen *p*H-Werten beständig ist. Diese Anforderung erfüllt in natürlichen Wässern das Pentazinkhexahydroxiddicarbonat (PZHC)[3].

Zur experimentellen Überprüfung dieser Überlegungen wurden Korrosionsversuche an Zink (Reihe A) sowie an Eisen/Zink-Elementen (Reihe B) in Lösungen mit bestimmtem Hydrogencarbonatgehalt unter vorgegebenem Kohlendioxidpartialdruck bei Temperaturen von 40 bis 80°C durchgeführt. Die Lösungen (H_2O, $5 \cdot 10^{-3}$ M und 10^{-1} M $NaHCO_3$) wurden mit einem Gemisch von 1% Kohlendioxid in Sauerstoff bzw. mit reinem Sauerstoff durchspült. Die Versuche dauerten jeweils 44 Stunden.

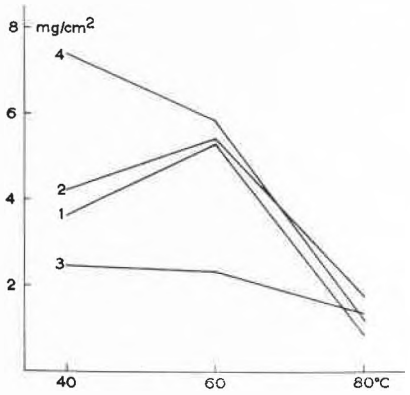


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gewichtsverluste von Zinkblechen in verschiedenen Lösungen (Versuchsreihe A). Versuchsdauer: 44 Stunden. 1: H_2O mit O_2 durchspült; 2: H_2O mit 1% CO_2 in O_2 durchspült (gleiche Gasspülung auch für 3 und 4); 3: $5 \cdot 10^{-3}$ M $NaHCO_3$; 4: 10^{-1} M $NaHCO_3$

* Eingegangen am 14. März 1968.

[1] H. KAESCHE, *Heizung – Lüftung – Haustechn. 13* (1962) 332. Ausführliche Literaturangaben zu diesem Problem finden sich in W. WIEDERHOLT, *Korrosionsverhalten von Zink*, Band 2: Verhalten von Zink in Wässern, Metall-Verlag, Berlin 1965.

[2] W. FEITKNECHT, *Werkstoffe u. Korros. 6* (1955) 556.

[3] R. GRAUER und W. FEITKNECHT, *Corros. Sci. 7* (1967) 629.

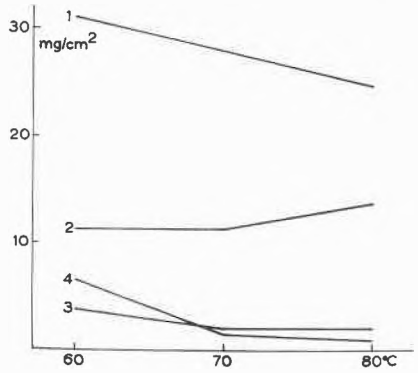


Abb. 2. Gewichtsverluste von Zinkblechen in Kontakt mit Eisenblechen gleicher Oberfläche (Versuchsreihe B). Versuchsbedingungen wie bei Abb. 1

Die bei den einzelnen Versuchen ermittelten Gewichtsverluste der Zinkproben sind aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlich. Die Bleche der Versuchsreihe A bedecken sich in den Lösungen ohne Hydrogencarbonatzusatz mit einer Oxidschicht, die mit steigender Temperatur kompakter und dünner wird. In den Lösungen 3 und 4 bestehen die Schichten aus PZHC. Sie sind bei 80 °C ebenfalls dichter als bei tieferen Temperaturen. Stellenweise sind diese Proben nur mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt; an solchen Stellen erscheinen sie blank. In leitender Verbindung mit Eisen (Reihe B) bleibt das Zink in den hydrogencarbonatfreien Lösungen stets anodisch. Dementsprechend wird die Zinkauflösung verstärkt, und es bilden sich dicke Ablagerungen von Oxid, die ausgedehnte Lochfraßstellen locker abdecken. In den hydrogencarbonathaltigen Lösungen ist das Zink gegenüber dem Eisen anfänglich ebenfalls anodisch. Im Verlauf etwa einer Stunde wechselt jedoch der Korrosionsstrom die Richtung oder er sinkt auf Null ab. Die Zinkbleche bleiben dabei weitgehend blank. Nur einzelne Stellen sind mit PZHC überdeckt (Abb. 3).

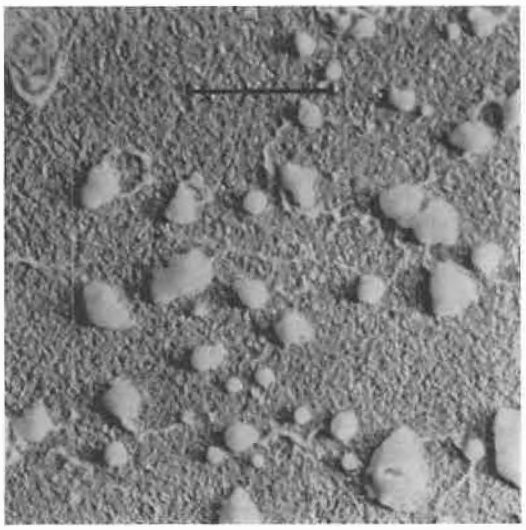


Abb. 3. Oberfläche eines Zinkblechs nach der Potentialumkehr. 44 Stunden 70 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ M $NaHCO_3$ in Kontakt mit Eisen. Zwischen den PZHC-Halbkugeln, die ursprüngliche Lokalanoden überdecken, liegt eine dünne Zinkoxidschicht, deren Eigenfarbe nicht erkennbar ist. ⊢⊣ 1 mm

Während sich bei 80 °C in der sauerstoffdurchspülten Lösung auf dem isolierten Zink eine weitgehend gleichmäßige Oxidschicht ausbilden kann, wird eine solche Schicht, ausgehend von kleinen anodischen Bezirken, im Kontakt mit Eisen abgebaut, weil durch die verstärkte anodische Strombelastung die Zinkauflösung erhöht und damit der *p*H-Wert an den Lokalanoden herabgesetzt wird. Die anodischen Bezirke weiten sich aus, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht wird. In Gegenwart von Hydrogencarbonat wird dagegen die Ausdehnung der Lokalanoden verhindert, weil die austretenden Zinkionen unmittelbar vor der Anode als PZHC gefällt werden. Die Wirkung dieser in feinen, ineinander verfilzten Schuppen anfallenden Verbindungen beruht somit auf einer Hemmung des Anodenvorgangs, so daß schließlich auf dem Zink nur noch Kathodenvorgänge an den mit dünner Zinkoxidschicht bedeckten Anteilen ablaufen können. Das Zink wird also nach der Bildung des PZHC gegenüber dem Eisen kathodisch. Anhäufungen von PZHC an ursprünglichen Lokalanoden lassen sich nicht nur, wie in Abb. 3 gezeigt, lichtmikroskopisch, sondern an isolierten Oxidschichten auch elektronenmikroskopisch bis zu kleinsten Dimensionen nachweisen (Abb. 4).

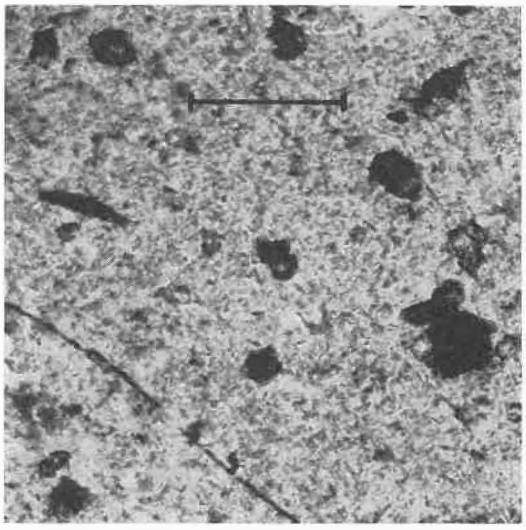


Abb. 4. Isolierte Zinkoxidschicht von der Probe in Abb. 3. Kleinste Lokalanoden sind durch Anhäufungen von PZHC überdeckt. ⊢⊣ 1 μ

Die Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink wird also durch eine submikrokristalline gleichmäßige Bedeckung mit *n*-leitendem Zinkoxid verursacht, wobei die Fehlstellen in dieser Schicht durch nichtleitendes PZHC abgedeckt werden. Die Ausbildung gleichmäßiger dünner Zinkoxidschichten wird durch Temperatursteigerung wesentlich begünstigt.

Dieses Modell ist durch weitere Untersuchungen zu verfeinern, da vorläufig eine Anzahl von Fragen offen bleibt. Völlig ungeklärt ist insbesondere die Ursache der von KAESCHE[1] beschriebenen temperaturabhängigen Potentialschwankungen. Für die begünstigende Wirkung von Nitraten auf die Potentialumkehr[4] steht eine befriedigende Erklärung ebenfalls noch aus. Über weitere Versuche soll zu gegebener Zeit in *Corrosion Science* berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für anregende Diskussionen. Die Arbeit wurde finanziell vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

R. GRAUER und K. BLASER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

[4] G. SCHIKORR, *Gas- u. Wasserfach 108* (1967) 203.

Notiz zur Darstellung des Spirohexans*
Spirozyklische Verbindungen, XII[1]

Im Jahre 1960 stellte DONALD E. MCGREER[2] Spirohexan (III) aus 1,1-Bis-jodmethyl-cyclobutan und Zink nach einer von D. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA und B. W. HENRICKSON[3] modifizierten Gustavson-Reaktion dar. Sieben Jahre vorher versuchten YA. M. SLOBODIN und M. V. BLINOVA[4] die Darstellung von III durch Reduktion des aus 1,1-Bishydroxymethyl-cyclobutan und PBr_3 erhaltenen Dibromids II mit Zinkstaub. Als einziges Produkt isolierten sie in 76prozentiger Ausbeute Methylen-cyclopentan. Nach DONALD E. MCGREER[2] könnte die Entstehung von Methylen-cyclopentan durch Umlagerung von II bei der Enthalogenierung oder durch Erweiterung des Cyclobutan-Rings bei der Umsetzung von 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan mit PBr_3 erklärt werden.

Nach den guten Erfahrungen, die wir bei der Synthese von Trispiro [2,1,1,2,1,1] undecan und Pentaspiro-[2,1,1,1,1,2,1,1,1,1] heptadecan aus 2,2,6,6-Tetra-brommethyl-spiro [3,3] heptan bzw. 2,2,10,10-Tetra-brommethyl-trispiro [3,1,1,3,1,1] tridecan und Zinkstaub gemacht hatten[5], wandten wir uns der Enthalogenierung von II zu. Wir behandelten 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan-ditosylat[6] (I) mit LiBr in sied. Aceton, um durch dieses schonende Verfahren[7] eine Ringerweiterung auszuschließen. Das in 71prozentiger Ausbeute erhaltene II – verschieden im Brechungsindex von dem der russischen Autoren[4] – setzten wir mit Zinkstaub in wässerigem Äthanol nach G. GUSTAVSON[8] um und erhielten nach dem Aufarbeiten eine Flüssigkeit, die Brom-Lösung schwach entfärbt. Das Gaschromatogramm[9] zeigt drei Vorbanden, eine Hauptbande und eine nachfolgende Nebenbande. Durch Vergleich der Retentionszeiten konnten die drei Vorbanden dem Vergällungsmittel des verwendeten Äthanols zugeschrieben werden. Durch Behandlung der Substnz mit Brom bei −20 °C und Abdestillieren der nicht bromierten Produkte konnte im Gaschromatogramm der Anteil der Nebenbande verringert werden, jedoch nicht der Anteil der drei Vorbanden.

Durch präparative Gaschromatographie an einer Silicongummisäule bei 65 °C konnte die Hauptsubstanz analysenrein erhalten werden. Das IR-Spektrum war verschieden von den IR-Spektren[10] der möglichen Umlagerungsprodukte Methylen-cyclopentan, 1-Methyl-cyclopenten-(1) und 2-Methyl-penten-(1). Es zeigt Banden[11] bei 3090, 3010 und 1006 cm^{-1}, die sich dem Cyclopropan-Ring und solche bei 988 und 920 cm^{-1}, die sich dem Cyclobutan-Ring zuordnen lassen. DONALD E. MCGREER[2] beschreibt das IR-Spektrum des Spirohexans (III) frei von Banden der Region 1500–2800 cm^{-1}, was wir – abgesehen von Oberschwingungen bei etwa 2000 cm^{-1} – ebenfalls beobachten konnten. Es ist somit sicher, daß es sich bei unserer Hauptsubstanz um reines III handelt. Damit wird die Annahme des kanadischen Autors[2] bestätigt, daß bei der von YA. M. SLOBODIN und M. V. BLINOVA[4] durchgeführten Umsetzung des 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutans mit PBr_3 bereits Ringerweiterung eingetreten sein muß.

Experimenteller Teil

1,1-Bis-brommethyl-cyclobutan (II)

In einem 1-Liter-Rundkolben (Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr) werden 31 g I[6] und 20 g wasserfreies LiBr in 500 cm^3 abs. Aceton gelöst und 25 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Lithiumtosylat abgesaugt und das Filtrat mit 1,5 l Wasser versetzt. Man trennt das ausgeschiedene II, das schwerer als Wasser ist, ab und extra-

* Eingegangen am 15. März 1968.

[1] XI. Mitteilung: E. BUCHTA und A. KRÖNIGER, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[2] *Can. J. Chem. 38* (1960) 1638.

[3] *J. Org. Chem. 23* (1958) 1715.

[4] *J. allg. Chem. 23* (1953) 1994 [*Chem. Abstr. 49* (1955) 3835f].

[5] Spirozyklische Verbindungen, X: E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[6] E. BUCHTA und K. GEIBEL, *Liebigs Ann. Chem. 648* (1961) 36.

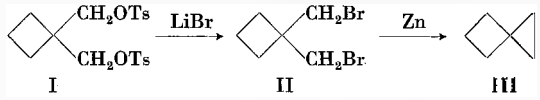
[7] HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band V/4, S. 409, Verlag Thieme, Stuttgart 1960.

[8] *J. prakt. Chem.* [2] *36* (1887) 300.

[9] 2-m Hexaäthylenglykoldimethyläther-Säule, 19 °C, 50 cm^3 Helium/sec.

[10] DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim, Nr. 7392, 4705, 3268.

[11] Die Zuordnung der Banden wurde vorgenommen nach L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.



Ts = $SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (*p*)

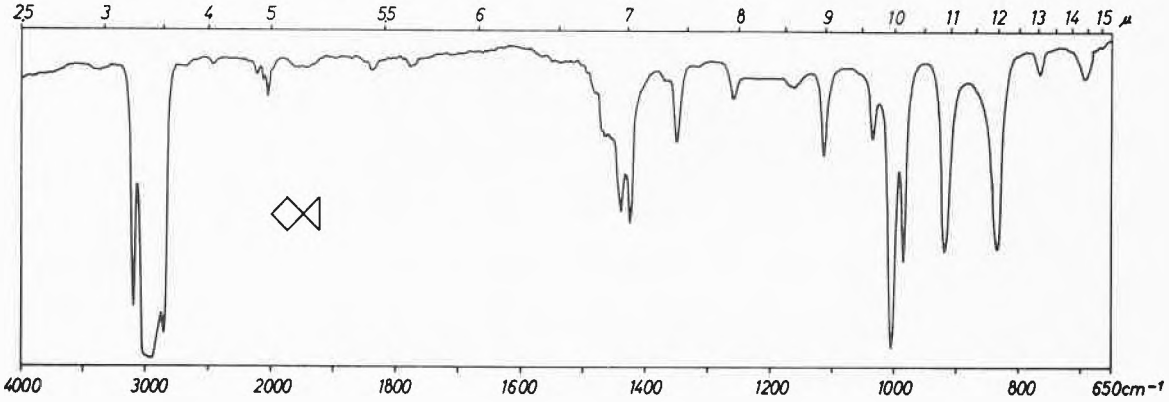


Abb. 1. IR-Spektrum von III, Kap.-Film 100%

hiert die Wasser/Aceton-Phase dreimal mit Äther. Die organischen Phasen werden vereinigt, über $CaCl_2$ getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, wobei die Öltemperatur 125 °C nicht übersteigen darf (heftige Zersetzung!). Man erhält 12,5 g (71% der Theorie) farbloses Öl vom Sdp.$_{1,5}$ 65°; n_D^{20} 1,5310.

Analyse: $C_6H_{10}Br_2$ (MG: 242,0). Ber.: C 29,78, H 4,16, Br 66,05; gef.: C 29,84, H 4,12, Br 65,98.

Spirohexan (III)

In einen 250-cm³-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) gibt man 60 cm³ Äthanol und 10 cm³ Wasser. Dann erhitzt man unter Rühren zum Sieden, gibt 10 g analysenreinen Zinkstaub hinzu, läßt 10 g II zutropfen, spült mit 30 cm³ Äthanol nach und hält 6 Stunden unter kräftigem Rühren im Sieden. Hernach versetzt man mit 50 cm³ Wasser und destilliert aus dem Reaktionsgefäß bis zum Sdp. 80 °C ab. Zum Destillat gibt man die doppelte Menge Wasser, trennt die obere, organische Phase ab, schüttelt sie dreimal mit Wasser und trocknet über $CaCl_2$. Die dekantierte Substanz liefert bei Normaldruck 2,8 g (83% der Theorie) farblose, eigenartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 66–67,5 °C. Anschließend wird mit einem Autoprep A-700 der Firma Wilkens Instruments präparativ gaschromatographisch gereinigt, wobei man als stationäre Phase eine 6-m-Trennsäule aus 30% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb P bei 65 °C verwendet. Man erhält eine farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 67 °C; n_D^{22} 1,4239 (Lit. [2]: n_D^{22} 1,4245).

Analyse: C_6H_{10} (MG: 82,1). Ber.: C 87,73, H 12,27; gef.: C 87,55, H 12,47.

Wolfgang Merk dankt der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Emil Buchta und Wolfgang Merk

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Zur Problematik der Kleiderbrände

Kritische Betrachtung der bestehenden Flammtestmethoden

Von E. P. Martin

Kriminaltechnische Abteilung, Staatsanwaltschaft Basel-Stadt

Summary

In 1964 a federal law was enforced in Switzerland which forbids the sale of easily inflammable dress textiles. Nevertheless, several severe clothing fires, six of which were fatal, have since occurred. They have led the author to a reexamination of the situation in Switzerland and of the question whether the legal regulations have really eliminated the sale of easily inflammable dress textiles and clothing. A critical revision of the officially adopted testing method showed that the results obtained are unrealistic, in sofar as the material is ignited fixed in a position at an angle of 45° to the vertical. Practically all fatal or severe clothing fires occur with textiles hanging *vertically*, i.e. while the wearer is *standing up*. Flammability tests on textile samples and remains of burnt clothing which hung vertically indicate that the speed of the flame propagation is very much greater than in the 45° angle test. Tissue samples which would pass the official test as save, gave in the vertical test burning times which were estonishingly short and clearly indicated a great danger of accidents. The author therefore comes to the conclu-

sion, that the alarming frequency with which severe clothing fires still occur, is at least partly a result of the insufficiently severe test method.

In order to prevent further clothing fires the author puts forward the following propositions for discussion:

1. Intensified research work on the development and the application of flameproofing chemicals for textiles of all kinds.
2. Discontinuation for the time being, of the officially approved test method using the U.S.A. 45° flammability tester.
3. Introduction of a test method with vertically hanging tissue samples with ignition at the lower edge, and assessment of discriminating limits for the burning time and the speed of flame propagation.
4. Promotion of safety propaganda with the assistance ot the Swiss Association for the Prevention of Accidents.

The above propositions have been submitted to the Federal Health Department in Berne on February 7, 1968.

Zahlreiche, zum Teil tödlich verlaufene Kleiderbrände, vor allem aber der tragische Unfall einer jungen Chemikerin, der sich im Jahre 1963 in Basel[1] ereignet hat, haben Behörden und eine weite Öffentlichkeit auf ein Problem aufmerksam gemacht, welches bis anhin kaum beachtet wurde.

Sensationell aufgezogene Pressemeldungen, aber auch kritisch sachliche Verlautbarungen in Tageszeitungen, Radio und Fernsehen waren die äußeren Auswirkungen dieses tödlich verlaufenen Kleiderbrandes, der einem jungen hoffnungsvollen Menschen das Leben kostete.

Dieser Fragenkomplex wurde dann insofern zum Politikum, als im Basler Großen Rat *Anträge für ein generelles Verkaufsverbot für leicht brennbare Kleiderstoffe* eingereicht wurden.

Bereits vor der öffentlichen Diskussion dieses alten und doch neuen Problems waren im Labor der Kriminaltechnischen Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt Untersuchungen im Gange, um die Ursachen solcher lebensgefährlicher Kleiderbrände festzustellen. Zuerst wurden die spärlichen Rückstände der fast völlig verbrannten Kleider der ums Leben gekommenen jungen Chemikerin untersucht.

Auf Grund der Analysenergebnisse gelang es zunächst, Art und Fabrikationszentrum (Weberei, Färberei und Konfektionsbetrieb) des verbrannten Kleides (Trainingsanzug) ausfindig zu machen.

Weitere Untersuchungen führten dann zur Feststellung, daß selbst primär nicht brennende Textilfasern, wie z.B. Polyamid, in Verbindung mit Chromfarbstoffen, aber auch schon nach einer Nachchromierung, eine gefährliche Brennbarkeit erlangen können. Das Gefahrenmoment bei brennbar gewordenem Polyamid wird noch erhöht, weil Nylongewebe bei Entflammung schmilzt, wobei das schmelzende Polyamid sich mit der Haut verkleben kann. Die am Körper sich festsetzenden Schmelzprodukte mit ihren relativ lang andauernden Temperaturen zwischen 200 bis 300°C können dann lebensgefährliche Verbrennungen zweiten und dritten Grades bewirken.

Laboratoriumsversuche sowie weitere tödlich verlaufene Kleiderbrände ließen erkennen, daß auch Gewebe aus Baumwolle und solche aus Viscose- oder Kupferkunstseide-, Jute-, Flachs-, Naturseide- und Polyacrylnitrilfasern in für den Träger lebensgefährlicher Weise abbrennen können.

Es steht fest, daß leicht brennbare Textilien in der Regel nur mit einer offenen Flamme, d.h. bei relativ großer Hitze, entzündbar sind. Glühende Zigarettenasche u.dgl. bewirkt meist nur lokale, beschränkte Sengspuren. Hat aber ein leicht brennbares Textilgewebe einmal Feuer gefangen, so kann oft eine sehr schnelle und gefährliche Ausbreitung des Feuers beobachtet werden.

Auf Grund unserer Feststellungen hat das Eidgenössische Gesundheitsamt einen von uns eingereichten Vorschlag zur Verhinderung ähnlicher Unfälle angenommen, worauf der Bundesrat am 1. Januar 1964 eine Vorschrift[2] in Kraft setzte, die die Verwendung leicht brennbarer Textilien zur Herstellung von Kleidern verbot.

Dieser Bundesratsbeschluß berührte natürlich die Textilwarenhersteller, bei denen Befürchtungen laut wurden, es könnten durch ihn wirtschaftliche Interessen beeinträchtigt werden. Wenn auch kommerzielle Bedenken der Fabrikanten durchaus verständlich sind, so muß hier doch die Sorge um den Schutz menschlichen Lebens unbedingt an erster Stelle stehen.

Zur Klärung dieser neuen Situation wurde unter aktiver Teilnahme des Eidgenössischen Gesundheitsamtes und der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt St. Gallen eine Spezialkommission gebildet. Beigezogen wurden von seiten der

Faserproduzenten	2 Vertreter,
Textilverdlungsindustrie	4 Vertreter,
chemischen Industrie	3 Vertreter,
kantonalen Laboratorien	1 Vertreter.

Dieses Gremium bestellte in seiner ersten Sitzung eine Arbeitskommission und beauftragte sie, eine geeignete Prüfungsmethode auszuarbeiten und in praktischen Versuchen an Textilien die nötigen Erfahrungen zur Ermittlung der Grenzwerte zu sammeln.

Nach vielen Versuchen fiel die Wahl auf die in den USA seit 1954 praktizierte Methode mit dem «Flammability-Tester», beschrieben in den U.S.Commercial Standards Nr. 191-53, datiert vom 30. Januar 1953[3], und in den «Rules and Regulations under the Flammable Fabrics Act»[4], datiert vom 1. Juli 1954.

[1] E. P. MARTIN, Zur Frage der Brennbarkeit moderner Textilgewebe, *Chimia 18* (1964) 48–56.

[2] Schweizerische Eidgenossenschaft, *Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen*, Artikel 464, Absatz 3, vom 1. Januar 1964.

[3] United States Department of Commerce, *Flammability of Clothing Textiles* (Commercial Standard 191-53), U.S. Government Printing Office, Washington 25 (D.C.), vom 30. Januar 1953.

[4] Federal Trade Commission, Washington (USA), *Rules and Regulations under the Flammable Fabric Act*, Effective July 1, 1954.

Die für die Prüfung vorgeschlagene *Flammtestapparatur* (siehe Abb. 1) besteht aus einer zugsicheren, ventilierten, von der Vorderseite durch eine verschließbare verglaste Türe zu bedienenden Kammer. Der Apparat enthält die notwendigen Einrichtungen, um unter genormten Bedingungen die in einem Winkel von 45° gegen die Vertikale in einem Probenhalter fixierten Prüflinge während einer Sekunde zur Entzündung zu bringen und den zeitlichen Brennverlauf festzuhalten[5] (SNV-Richtlinie Nr. 98899 vom 21. August 1959).

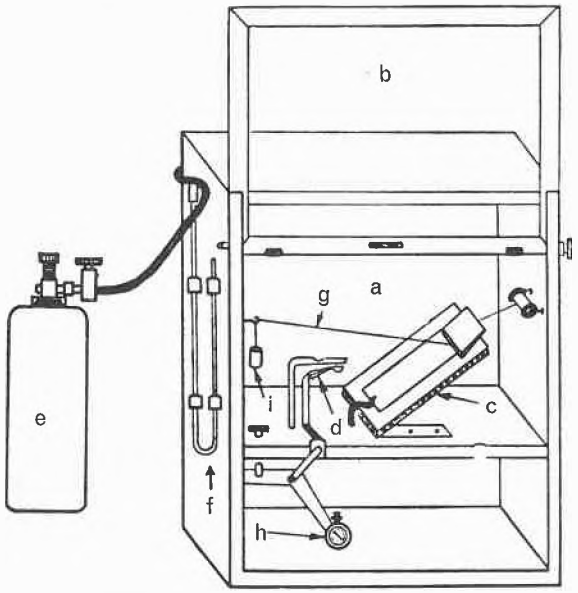


Abb. 1. U.S. Flammtester, FS 5908/1951

a) Zugsichere Kammer
b) Schiebetür
c) Musterhalter in 45° Neigung
d) Zündvorrichtung, Gasdüse, die durch einen Federmechanismus für eine Sekunde auf den Prüfling geschwenkt wird
e) Butangasflasche, zur Speisung der Mikroflamme
f) Gasdruckmesser
g) Kontrollfaden aus Baumwolle
h) Stoppuhr, wird im Moment des Flammeneinschlages automatisch gestartet und durch das beim Verbrennen des Baumwollfadens fallende Gewicht *i* gestoppt

Die Arbeitsregeln zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Textilien sind in der SNV-Richtlinie Nr. 98896 vom 18. Januar 1967[6] detailliert umschrieben. Für die Beurteilung der Entzündlichkeit und Brennbarkeit der Prüflinge wird auf die am 21. August 1959 herausgegebene SNV-Richtlinie Nr. 98899[5] verwiesen, in welcher sub Position 5 festgehalten wird, daß die in der amerikanischen Gesetzgebung festgelegte *Limite von 3,5 Sekunden* Abbrandzeit für eine Gewebeprobe von 15 cm Länge eine vernünftige Grenzziehung darstelle, die es gestatten sollte, *leichtest brennbare* und damit besonders gefährliche Textilien zu erkennen und vom Gebrauch auszuschließen.

Für die Prüfung und Beurteilung von Textilien stehen somit heute die vor zehn Jahren und die 1966 herausgegebenen SNV-Richtlinien Nr. 98899 und Nr. 98896 zur Verfügung, *in welchen als leicht entflammbare Textilien* im Sinne des erlassenen Artikels 464, Absatz 3, der neuen Verordnung *solche zu bezeichnen sind, welche in erwähnter Prüfung sowohl im Original- wie im gewaschenen Zustand zum Brennen kommen und bei welchen die Branndauer eines oder mehrerer Prüflinge 3,5 Sekunden unterschreitet.*

[5] Schweizerische Normen-Vereinigung, SNV-Richtlinie Nr. 98899 vom 21. August 1959.

[6] Schweizerische Normen-Vereinigung, SNV-Richtlinie Nr. 98896 vom 18. Januar 1967.

Hinweise über die Häufigkeit von Unfällen durch Kleiderbrände

Seit der im Jahre 1964 erfolgten Inkraftsetzung der eidgenössischen Verordnung[2], welche die Herstellung und den Handel mit leicht brennbaren Textilien gesetzlich regeln soll, ereigneten sich in unserem Lande weiterhin immer wieder schwere, meist tödlich verlaufende Kleiderbrände. Leider gelang es nur vereinzelt, die Brandursache zu ermitteln, so daß über die Brandentstehung meist nur Vermutungen vorlagen.

Die Untersuchung solcher Unfälle wird oft dadurch erschwert, daß an der Unfallstelle nur noch spärliche verkohlte Textilrückstände zurückbleiben; aber auch das Fehlen von Zeugen und die Unmöglichkeit, die Opfer einzuvernehmen, können die objektive Rekonstruktion des Geschehens bei solchen Untersuchungen oft wesentlich erschweren.

Eine im Jahre 1963 in der Schweiz bei den zuständigen Amtsstellen durchgeführte Umfrage ergab, daß Kleiderbrände statistisch *nicht* erfaßt werden. Dennoch erhielten wir Kenntnis von *6 Kleiderbränden*, welche in den Jahren 1960 bis 1963 in unserem Lande vorgekommen sind[1].

Die Anzahl der seit 1964 in der Schweiz vorgefallenen Kleiderbrände sind wegen des Fehlens einer systematischen Erfassung ebenfalls nicht genau bekannt.

Der Autor erhielt jedoch Kenntnis von *10 Kleiderbränden*, wovon *6 mit tödlichem Ausgang*. Hierzu bedarf es des Hinweises, daß sich mehr als die Hälfte, nämlich 6 Fälle, allein im Raume Basel ereignet haben.

Da nun Kleiderbrände vielerorts immer noch als normale Unfälle bewertet werden und die Behörden von solchen Ereignissen oft nur durch Zufall Kenntnis erhalten, dürfte die Gesamtzahl der sich in der Schweiz ereignenden Brände wesentlich höher liegen.

Angaben über die seit 1964 bis Januar 1968 in der Schweiz bekanntgewordenen Kleiderbrände

1. *Basel:* Im August 1964 explodierte eine im Bereich einer Baugrube verlaufende elektrische Starkstromleitung. Der durch den elektrischen Kurzschluß ausgelöste Lichtbogen entzündete das Überkleid eines Arbeiters. Als brennende Fackel ergriff der Mann die Flucht und wurde erst etwa 60 m von der Unfallstelle entfernt von einem Passanten aufgehalten. Das Opfer wurde hierauf durch einen Automobilisten in das nächstliegende Spital übergeführt. Der Arbeiter starb zehn Tage später.
Art des verbrannten Textilgewebes: Überkleid aus Baumwolle.

2. *Basel:* 22. Januar 1965 (V. Nr. 141/65)
Beim Hantieren am Gasherd ging die von einer Hausfrau getragene Berufsschürze in Flammen auf. Das sich sehr schnell ausdehnende Feuer konnte durch eine andere Person erstickt werden. Das Opfer wurde mit schweren, jedoch nicht tödlich wirkenden Verletzungen ins Spital übergeführt. Die zuerst in Brand geratene Berufsschürze war aus Baumwolle gefertigt. In Brand gerieten ferner: 1 Unterrock aus Nylon, 1 Slip aus Baumwolle sowie 1 Büstenhalter aus Baumwoll- und Rayonfasern (siehe Abb. 2).

Abb. 2. Brandschäden an den vom Opfer getragenen Kleidern *(Unfall 2)*

a) Unterrock aus Nylon (schwarz)
b) Wolljupe
c) Stirnband aus Nylon
d) Baumwollbluse
e) Überreste der fast völlig verbrannten Halbschürze aus Baumwollstoff

3. *Corin* VS: 9. Februar 1965: Die Kleider einer 62jährigen Frau fingen Feuer, während sie ein offenes Feuer schürte. Das Opfer starb kurz nach der Überlieferung ins Spital.
Art des verbrannten Textilgewebes: unbekannt.
4. *Basel:* 12. Februar 1965 (V. Nr. 1015/65): Vermutlich beim Anzünden eines Streichholzes steckte ein weggespicktes brennendes Teilchen des Zündkopfes auf einem Tisch liegende Damenwäsche in Brand. Verletzt wurde niemand, hingegen entstand ein Gebäude- und Sachschaden im Betrage von etwa 2500 Franken.
Art des verbrannten Textilgewebes: angeblich Nylon.
5. *Lausanne:* 18. Februar 1966: Die Kleider einer Hausfrau, die im Begriffe stand, das Mittagessen zuzubereiten, gerieten, vermutlich durch Berührung mit dem Herdfeuer, in Brand. Die nach dem Vorfall in der Küche vorgefundenen Spuren wiesen darauf hin, daß sich das brennende Opfer noch mit Wasser zu löschen versuchte. Die Frau legte sich anschließend mit völlig verkohlten Kleidern auf ein Sofa, wo sie von ihrem Gatten bewußtlos vorgefunden wurde. Das Opfer starb noch am gleichen Tage.
Art der verbrannten Textilien: Trainingsanzug aus weißer Baumwolle. Unterrock und Hemd aus Nylon, eine Wolljacke, ein Tricot-Slip aus Baumwolle, Strumpfhose (Material unbekannt) sowie eine rote Schürze aus Plastic.
6. *Genf/Confignon:* 7. November 1966. Auf unabgeklärte Weise gerieten die Kleider einer sich in der Küche aufhaltenden Hausfrau in Brand. Sie wurde bewußtlos mit total verbrannten Kleidern am Boden liegend vorgefunden. Sie erlitt Brandwunden auf der gesamten Körperoberfläche und im Gesicht. Das Opfer überlebte, leidet jedoch heute noch unter einem Nervenschock.
Art der verbrannten Textilien: unbekannt.
7. *Basel:* 9. Juni 1967 (V. Nr. 4234/67). Vermutlich infolge Unachtsamkeit beim Rauchen fingen die Kleider eines auf dem Klosett sitzenden alten Mannes Feuer. Das Opfer erlitt schwerste Verbrennungen und starb kurz darauf. Beim verbrannten Kleidungsstück handelte es sich um einen aus Wolle gefertigten blau-rot-schwarz eingefärbten Morgenrock. Die Analyse der Brandrückstände ergab u. a. einen hohen Anteil von Chrom und Kupfer, Elemente, die beim Färbeprozeß auf die Wollfasern gelangt sind und möglicherweise die Brennbarkeit des sonst nur schwer entzündbaren Wollgewebes begünstigt haben.
8. *Muttenz bei Basel:* 16. Oktober 1967. Vermutlich beim Anzünden einer Zigarette fiel eine mit einem Nachthemd und einem Duster bekleidete Frau einem Kleiderbrand zum Opfer. Am Unfallort wurden Fingerhautfragmente vorgefunden, welche sich infolge Hitzeeinwirkung handschuhähnlich von den Fingern des Opfers abgelöst hatten (siehe Abb. 3). Wenige Stunden nach dem Vorfall starb die Frau.

– *Unterwäsche:* Baumwolltricot.
– *Duster:* wattiert gesteppter Stoff.
Außengewebe: hellrot gefärbte Acetatkunstseide.
Mittellage: Baumwollwatte.
Futterstoff: mattiertes Nylongewebe (siehe Abb. 4).

Abb. 3. Zwei an der Brandstelle gefundene Hautfragmente mit Fingernägeln *(Unfall 8)*

Abb. 4. Einziges am Brandort noch vorgefundenes Fragment des verbrannten Dusters (wattiert gesteppter Kleiderstoff). Aufnahmemaßstab 1:1 *(Unfall 8)*

9. *Basel:* 24. Dezember 1967 (V. Nr. 9646/67). Ein von einer Frau getragenes Hosenensemble kam mit einer brennenden Kerze des Weihnachtsbaumes in Berührung, worauf das Gewebe sofort in Flammen aufging. Das brennende Kleid wurde dem Opfer durch eine andere Person vom Leibe gerissen. Trotz der sehr kurzen Feuereinwirkungszeit entstanden schwerwiegende Brandverletzungen, die einen über zehn Wochen dauernden Spitalaufenthalt erforderten (siehe Abb. 5).

Abb. 5. Brandeinwirkung am Hosenkleid *(Unfall 9)*

Art der verbrannten Textilien: Im Jahre 1967 in die Schweiz eingeführtes Mischgewebe, bestehend aus:
44% Acetat
37% Viscose
12% Crylor (Polyacrylfaser)
7% Polyester (Terylène)

10. *Bern:* 16. Januar 1968. Die Kleider eines 4jährigen Mädchens gerieten beim Spiel mit Zündhölzchen und Kerzen in Brand. Das Kind starb in der darauffolgenden Nacht an den erlittenen Verbrennungen.
Art der verbrannten Textilien: Pyjama und Leibchen, beide aus Baumwolle.

Ist seit der im Jahre 1964 erfolgten Einführung der eidgenössischen Vorschrift ein Rückgang der Häufigkeit der Kleiderbrandunfälle eingetreten?

Wegen des Fehlens einer systematischen Erfassung aller in unserem Lande durch Kleiderbrände verursachten Unfälle fällt es nicht leicht, diese schwerwiegende Frage zu beantworten. Immerhin – die hier aufgeführten Vorfälle weisen darauf hin, daß von einem Rückgang wohl kaum gesprochen werden darf. Wir vermuten sogar eher eine Zunahme. Wie es sich in Wirklichkeit verhält, läßt sich leider nicht eindeutig feststellen.

Genügen die in der Schweiz erlassenen Vorschriften für eine Verhinderung von gefährlichen Kleiderbränden?

Nach der Inkraftsetzung der von uns vorgeschlagenen und vom Eidgenössischen Gesundheitsamt ausgearbeiteten Vorschrift, nach der

> «zur Herstellung von Kleiderstücken und Geweben für Bekleidungsgegenstände keine leicht entflammbaren oder durch eine Nachbehandlung, z. B. Färbung, Appretur usw., leicht entflammbar gewordene Textilien Verwendung finden dürfen»,

waren Behörde und Öffentlichkeit der Meinung, daß die bestehende Gefahr in Kürze behoben werden könne. Leider wurde diese Erwartung durch die seither vorge-

fallenen, dramatisch verlaufenen Kleiderbrände enttäuscht, denn es besteht kein Zweifel, daß es sich bei den in Flammen aufgegangenen Textilien um sehr leicht entflammbares Material gehandelt hat.

Wie kritisch die Situation ist, zeigten aber erst so recht die drei anfangs 1968 von uns untersuchten Brände, welche sich in Muttenz BL, Basel und Bern ereignet haben. In allen drei Fällen war es möglich, Rückstände der verbrannten Kleider sicherzustellen. Dieses Material war Gegenstand eingehender Analysen hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Färbung. In zwei Fällen reichten die vorhandenen, partiell noch nicht verbrannten Rückstände zur Durchführung von Flammtests aus.

Die Prüfung der Entzündbarkeit dieser aus *Baumwolle* und aus einem *Mischgewebe* (Acetat/Viscose/Crylor/Polyester) bestehenden Prüflinge erfolgte unter Benützung des in der Schweiz offiziell verwendeten USA-Flammtesters. Außerdem wurden Brennproben mit der Zündholzkopfmethode bei vertikal hängenden Textilgeweben ausgeführt.

Erzielte Resultate

a) Prüfung mit dem USA-Flammtester, SNV-Richtlinie 98896

Versuchsanordnung: Ausmaße der Prüflinge: 6 × 15,2 cm (gemäß SNV-Richtlinien 98896 und 98899[5,6]). Die zu prüfenden Proben werden zwischen zwei Metallrahmen gespannt und in Schräglage von 45° zur Vertikalen der Einwirkung einer Flamme von definierter Qualität während einer Sekunde ausgesetzt. Falls die Proben nach erfolgter Zündung weiterbrennen, wird die Zeit gemessen, die vom Augenblick des Beginns des Zündvorganges bis zum Durchbrennen eines Kontrollfadens verstreicht.

Die mit dem USA-Flammtester ermittelten Brandausbreitungszeiten betrugen im Durchschnitt:

- *Mischgewebe:* Abbrand in 34 Sekunden (Unfall Nr. 9)
- *Baumwolle,* etwa 110 bis 120 g/m², Abbrand in 12 Sekunden (Unfall Nr. 10)

Die ermittelten Resultate liegen somit wesentlich über dem als Norm bezeichneten Wert von 3,5 Sekunden. Beim Abbrand des Mischgewebes wurde ein Schmelzprozeß mit Tropfenbildung beobachtet.

b) Zündholzkopftest

Versuchsanordnung: Am unteren Ende eines 15 cm langen und etwa 2 cm breiten, vertikal und frei hängenden Textilstreifens wird ein Streichholzköpfchen mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners von oben her oder mit einem glühenden Messingdraht zur Entzündung gebracht ([1], S. 52).

Ermittelte Werte mit der Zündholzkopfmethode:

- *Mischgewebe:* Abbrand innerhalb 6 Sekunden (Unfall Nr. 9)
- *Baumwollgewebe,* etwa 110 bis 120 g/m², Abbrand innerhalb 4 bis 5 Sekunden (Unfall Nr. 10)

Bei der visuellen Jurierung des Brennverhaltens wurde beim Mischgewebe wiederum ein Schmelzprozeß mit Tropfenbildung beobachtet. Bei beiden Geweben wurde außerdem eine eindeutig zunehmende Brandfortpflanzungsgeschwindigkeit registriert. Der mit dem Mischge-

Tabelle 1

Probenbezeichnung	USA-Flammtester SNV-Richtlinie 98896 Zündzeit 1 Sekunde	Zündzeit 2 Sekunden	Zündholzkopftest Probengröße 15 × 2 cm Brenndauer in Sekunden bis zum vollständigen Abbrand (noch nicht endgültig ausgearbeitete Methode)	Kantenzündung Probengröße 15 × 2 cm Zündzeit 2 Sekunden Brenndauer in Sekunden bis Flammenspitze am oberen Probenende inklusive Zünddauer
A Baumwollgewebe, 135 g/m², gebleicht	brennt nicht	10	18	3,7 (± 0,2)
B1 Baumwollgewebe, 260 g/m², roh	brennt nicht	23	29	6,5 (± 0,1)
B2 Baumwollgewebe, 260 g/m², gebleicht	brennt nicht	19	28	5,9 (± 0,2)
B3 Baumwollgewebe, 260 g/m², gefärbt mit lichtechten Direktfarbstoffen, dunkelblau, nachbehandelt mit kationischem Fixiermittel und Kupferkomplexsalz	brennt nicht	20	29	5,9 (± 0,4)
B4 Baumwollgewebe, 260 g/m², waschechte Hydrophobierung mit 5% Photobex FTN (Ciba)	brennt nicht	16	26	4,7 (± 0,7)
B5 Baumwollgewebe, 260 g/m², waschechte Flammfestausrüstung mit 27% Pyrovatex	brennt nicht	brennt nicht	brennt nicht, Zündholzkopf brennt allein 6 Sekunden	brennt nicht
C Baumwoll-Frotté, 330 g/m², gebleicht	40	nicht ausgeführt	32	5,9 (± 0,6)
D Baumwoll-Molton, 466 g/m², gebleicht	brennt nicht	41	brennt nicht, glimmt längere Zeit nach	14,6 (± 0,1)

webe (Unfall Nr. 9) mit der Zündholzkopfmethode ermittelte hohe Grad der Entzündlichkeit und Brennbarkeit, nicht zuletzt aber die beobachtete rasch zunehmende Brandausdehnungsgeschwindigkeit bestätigten die vom noch lebenden Opfer gemachten Aussagen, daß das Mischgewebe nach erfolgter Zündung durch eine Kerzenflamme innerhalb weniger Sekunden mit rapider Beschleunigung und Ausbreitung des Feuers verbrannte.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse weiterer Flammtests an verschiedenen Baumwollgeweben zusammengestellt. Beurteilt wird das Verhalten der Prüflinge bei Anwendung des USA-Flammtesters (SNV-Richtlinie 98896) sowie der Zündholzkopfmethode und bei Kantenzündung an vertikal hängenden Proben. Die Zünddauer mit dem USA-Tester betrug 1 und 2 Sekunden, für die Kantenzündung einheitlich 2 Sekunden.

Die mit diesen drei Prüfmethoden erzielten, zum Teil sehr unterschiedlichen Resultate zeigen primär, daß eine sichere Erfassung von leicht brennbaren Textilgeweben mit Hilfe des 45°-USA-Testers und einer Zünddauer von einer Sekunde *nicht* möglich ist.

Bei der Beurteilung der übrigen Prüfresultate stellt sich die nicht leicht zu beantwortende Frage, welche Art von Flammtests in Zukunft zur Prüfung von Textilgeweben Anwendung finden sollen. Nach Auffassung des Autors bedarf es hierzu weiterer eingehender Studien und Versuche.

Interpretation der Befunde

1. Die in diesem Bericht beschriebenen Unfälle beweisen, daß sich immer noch Kleiderstoffe im Handel befinden, welche leicht entflammbar sind und somit als gefährlich zu bezeichnen sind.
2. Das zur Zeit zur Anwendung gelangende «offizielle» Prüfverfahren mit dem 45°-USA-Tester (FS 5908/1951) muß als unrealistisch und ungenügend bezeichnet werden, weil die damit erzielbaren Werte bei manchen leicht oder sehr leicht entflammbaren Textilgeweben einen scheinbar ungefährlichen Abbrand vortäuschen. Bei Anwendung des Vertikaltests ergeben die gleichen Prüflinge sowohl bei einer Kantenzündung als auch bei Zündholzkopfzündung oft außerordentlich kurze, Gefahr andeutende Abbrandzeiten.
3. Die zur Zeit üblichen Methoden zur Bestimmung der Entflammbarkeit und der Bewertungsmaßstab für die Beurteilung der Entzündlichkeit und Brennbarkeit genügen den vom Bundesrat erlassenen Vorschriften nicht, da mit ihnen die brandgefährlichen Textilien nicht sicher erfaßbar sind.
4. Flammtests an vertikal hängenden Textilproben hingegen sind nicht nur leichter durchführbar, sondern sie ergeben auch Resultate, die – im Sinne der eidgenössischen Vorschrift – leicht entflammbare Gewebe sicherer erfassen lassen. Die Tests sind auch insofern realistischer, als fast alle tödlich oder lebensgefährlich verlaufenden Kleiderbrände bei vertikal hängenden Textilien, d.h. bei stehenden Personen, erfolgen. Bei Anwendung der Vertikalprüfmethoden dürften allerdings viele bisher tolerierte, der derzeitigen Norm entsprechende Baumwollstoffe als leicht bis sehr leicht entflammbar und gefährlich taxiert werden.

Vorschläge für eine systematische Erfassung der leicht brennbaren Textilien und zur Verhinderung weiterer Kleiderbrandunfälle

1. *Eliminierung der zur Zeit angewandten Prüfmethode mit dem 45°-USA-Flammtester.*
2. *Einführung der Vertikalprüfmethoden.*
   Vorschlag für die Versuchsanordnung:
   - *Probengröße:* 5 × 25, eventuell 50 cm.
   - *Zündung:* an der unteren Kante der in einem zugfreien Raum bei Zimmertemperatur vertikal hängenden Prüflinge.
   - *Zündquelle:* normierte Gasflamme, 30 mm hoch.
   - *Zündungsart:* Kante 10 mm in die Flammenspitze eintauchend.
   - *Zündungsdauer:* 2 Sekunden.

Bewertung der Prüfungsergebnisse:

Bei den Flammtests sollten folgende Kriterien bewertet werden:

a) Entzündlichkeit,
b) Brenndauer,
c) Brennverhalten (Schmelzvorgänge/Tropfenbildung),
d) Zeitlicher Ablauf der Brandausdehnung.

Während die Entzündlichkeit und das Brennverhalten visuell bestimmbar sind, sollten *Brenndauer* und die bis anhin nicht erfaßte, jedoch sehr wichtige Zunahme der *Brandausdehnungsgeschwindigkeit* apparativ registrierbar sein. Es ist durchaus denkbar, das beim USA-Flammability-Tester angewandte System so zu modifizieren, daß die vorgeschlagenen Messungen der Brandzeit und der Brandausdehnungsgeschwindigkeit auch bei vertikal hängenden Stoffproben möglich sind. Für die sichere Erfassung des zeitlichen Ablaufes der Brandausdehnung könnte man z.B. die 25 cm lange, vertikal hängende aufgespannte Stoffprobe in Abständen von 5 cm mit horizontal verlaufenden Baumwollfäden überspannen und dieselben mit einer Zeitmeßvorrichtung so verbinden, daß beim Durchbrennen jedes einzelnen Fadens, z.B. auf einem kontinuierlich laufenden Papierband, meßbare Markierungen gesetzt werden.

3. *Intensivierung der Forschung zur Ermittlung und Einführung brauchbarer Imprägnierungsverfahren für Textilien aller Art (Flammfestausrüstungen).*
4. *Förderung des Sicherheitsdenkens beim Publikum, unter Mitwirkung des Schweizerischen Unfallverhütungsdienstes und der Presse.*

Zusammenfassung und Schlußbemerkungen

Mehrere schwere, teils tödlich verlaufene Kleiderbrandunfälle führten zu einer Überprüfung der in der Schweiz bestehenden Situation hinsichtlich der Feuergefährlichkeit von Kleiderstoffen. Zahlreiche Brennproben, insbesondere an Textilien, welche bei Kleiderbränden zurückblieben, führten zur Feststellung, daß entgegen der seit 1964 bestehenden eidgenössischen Vorschrift nach wie vor leicht bis sehr leicht entzündliche und brennbare Kleiderstoffe im Handel sind.

Eine kritische Überprüfung der heute offiziell zur Anwendung gelangenden Flammtestmethode zeigte, daß die damit erzielbaren Resultate insofern unrealistisch sind, als das Probematerial in einer Schräglage von 45° zur Vertikalen gezündet wird. Da nun aber fast alle schwere Unfälle verursachenden Kleiderbrände bei *vertikal* hängenden Textilien, d.h. an *stehenden* Personen, erfolgen und Brennversuche an senkrecht hängenden Textilproben wirklich auch wesentlich kürzere Abbrandzeiten ergeben, muß die Tatsache, daß immer noch so viele gefährliche Kleiderbrände vorkommen, mindestens teilweise mit der Anwendung einer allzu «weichen» Testmethode im Zusammenhang stehen.

Es wurden Vorschläge gemacht (4-Punkte-Programm), die geeignet erscheinen, die immer noch sehr große Gefahr der Kleiderbrände wirksam zu vermindern. Diese Vorschläge wurden am 7. Februar 1968 auf Veranlassung von Herrn Statthalter J. Krieger, Arlesheim, dem Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern zur Prüfung vorgelegt.

Der Verfasser kennt die zur Zeit bestehenden Schwierigkeiten und Hindernisse, die einer Flammfestausrüstung für sämtliche Textilfaserarten entgegenstehen. Er weiß aber auch um die Bestrebungen der Textilchemie, brauchbare Imprägnierungsverfahren zu entwickeln. Bereits existieren – wenn auch noch nicht für sämtliche Fasertypen – Flammschutzmittel, die zur chemischreinigungs- und kochwaschbeständigen Ausrüstung geeignet sind. Vorerst beschränkt sich die Anwendung auf die Herstellung von Schutzanzügen für Militär, Zivilschutz und Feuerwehr sowie für Arbeits- und Kinderkleiderstoffe. Für sehr leicht brennbare Synthesefasern stehen zur Zeit noch keine brauchbaren Ausrüstverfahren zur Verfügung. Auf alle Fälle dürfte also eine Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet *im Interesse der Sicherheit* angezeigt sein.

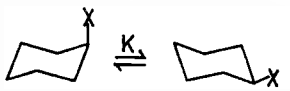
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 31. Januar 1968

Prof. Dr. E. L. Eliel (Department of Chemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA), *Konformationsanalyse in beweglichen Systemen – Methodik und Resultate*

Drei Jahre nach Erscheinen von Bartons bahnbrechender Arbeit über Konformationsanalyse[1] wurde darauf hingewiesen[2], daß in beweglichen Systemen (Abb. 1) alle besetzten Konformationen zur Betrachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Betracht gezogen werden müssen, und daß daher die Lage des Gleichgewichts (Abb. 1) von Wichtigkeit ist. Bald darauf wurde eine kinetische Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (Abb. 1) entwickelt[3,4], und obgleich sich inzwischen herausgestellt hat[5,6], daß diese Methode nur begrenzt gültig ist, wurde seit 1955 auch auf andere Art eine große Zahl von solchen Gleichgewichtskonstanten und zugehörigen $-\Delta G^0$-Werten (sogenannte «freie Konformationsenthalpien») bestimmt[7]. Interessanterweise laufen die $-\Delta G^0$-Werte der Raumerfüllung der X-Gruppen oft nicht parallel, was sich auch erklären läßt[8].



$$-\Delta G^0 = RT \ln K$$

Abb. 1

Da das in Abb. 1 dargestellte Gleichgewicht sich bei Zimmertemperatur mit einer Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^5 sec^{-1} einstellt, ist an eine direkte chemische Messung (außer bei sehr tiefer Temperatur[9]) nicht zu denken, und es müssen indirekte Messungsmethoden[8] angewendet werden, z.B. die schon erwähnte kinetische Methode, indirekte Gleichgewichtsmethoden[10], physikalische Methoden, insbesondere Kernresonanz[11], und thermochemische Methoden, z.B. Messungen von Unterschieden in Verbrennungswärmen[12] (nicht sehr genau!) und eventuell auch Reaktionswärmen.

[1] D.H.R. Barton, *Experientia 6* (1950) 316.
[2] E.L. Eliel, *Experientia 9* (1953) 91.
[3] S. Winstein und N.J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 5562.
[4] E.L. Eliel und R.S. Ro, *Chem. & Ind. 1956*, 251; E.L. Eliel und C.A. Lukach, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5986; E.L. Eliel und R.S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5995.
[5] E.L. Eliel und F.J. Biros, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 3334.
[6] J.L. Mateos, C. Perez und H. Kwart, *Chem. Commun. 1967*, 125.
[7] J.A. Hirsch, Conformational Energies 1967, in N.L. Allinger und E.L. Eliel (Herausgeber), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Interscience Division, John Wiley & Sons, New York 1967.
[8] E.L. Eliel, *Angew. Chem. 77* (1965) 784; englische Ausgabe *4* (1965) 761.
[9] F.R. Jensen und C.H. Bushweller, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4279.
[10] E.L. Eliel und R.S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5992.
[11] H. Feltkamp und N. Franklin, *Angew. Chem. 77* (1965) 798; englische Ausgabe *4* (1965) 774.
[12] E.J. Prosen, W.H. Johnson und F.D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 39* (1947) 173.

Als Beispiel der Anwendung von Gleichgewichtsmethoden ist die Bestimmung von $-\Delta G^0$ sowie $-\Delta H^0$ und ΔS^0 für eine Anzahl von Carboxyl- und Carbonylderivaten[13,14] (Abb. 1, X = COOH, COO^-, COCl, $COOCH_3$, $COCH_3$, CHO) zu erwähnen. ΔS^0 läßt sich experimentell recht genau durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante (Abb. 1) bestimmen[13]. Die Nützlichkeit der ΔS^0- (und ΔH^0-) Messungen scheint aber auf Voraussage von ΔG^0 bei Temperaturen, die von den Meßtemperaturen verschieden sind, beschränkt zu sein. Eine theoretische Interpretation der gefundenen kleinen ΔS^0-Werte wurde zwar versucht, scheiterte aber an der Schwierigkeit, kleine Unterschiede von Schwingungsentropie, Rotationsentropie und Solvatationsentropie zwischen Konformeren (Abb. 1) abzuwägen.

Die indirekten Gleichgewichtsmethoden sind, wenn anwendbar, wohl die besten Methoden der Konformationsanalyse in beweglichen Systemen. Unter den fast immer anwendbaren Kernresonanzmethoden[11] ist nur die Methode der Bestimmung von äquatorialen und axialen Signalen bei tiefen Temperaturen theoretisch einwandfrei; leider ist die Methode ungenau, sie erlaubt auch nicht die Bestimmung von $-\Delta G^0$ bei Zimmertemperatur. Methoden, die auf Vergleich von Kopplungskonstanten oder chemischen Verschiebungen mit solchen von Modellsubstanzen beruhen, erlauben zwar ganz allgemein, $-\Delta G^0$ für eine gewünschte Gruppe X (Abb. 1) bei Zimmertemperatur und sogar in einer Anzahl verschiedener Lösungsmittel zu bestimmen, sind aber nicht ohne theoretische Einwände. Tatsächlich haben sich auch im Experiment bei der auf chemischen Verschiebungen beruhenden Methode gewisse Begrenzungen herausgestellt[15,16].

Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet der Konformationsanalyse in beweglichen Systemen sind die heterozyklischen Ringe[17–20]. Auf diesem Gebiet sollte es möglich sein, Rückschlüsse grundlegender Art über Molekülstruktur und Verhalten von freien Elektronenpaaren zu ziehen und Wechselwirkungen innerhalb von Molekülen zu berechnen. Solche Arbeiten verlangen die Zusammenarbeit von organischen Chemikern mit Strukturchemikern und mit theoretischen Chemikern.

Zum Schluß soll auf eine Anzahl von kürzeren[8,11,21,22] und längeren[23,24] Zusammenfassungen über das Gebiet der Konformationsanalyse hingewiesen werden.

Unsere Arbeiten sind vom Petroleum Research Fund (American Chemical Society), National Science Foundation (USA) und Air Force Office of Scientific Research (USA) unterstützt worden, und wir möchten für diese Unterstützung auch hier unseren Dank ausdrücken.

Autoreferat

[13] E. L. Eliel und M. J. Reese, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968), im Druck.
[14] E. L. Eliel, D. G. Neilson und E. C. Gilbert, *Chem. Commun. 1968*, im Druck.
[15] E. L. Eliel und R. J. L. Martin, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 682.
[16] S. Wolfe und J. R. Campbell, *Chem. Commun. 1967*, 872.
[17] E. L. Eliel und M. Carmeline Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968), im Druck, und dort zitierte Arbeiten.
[18] R. O. Hutchins und E. L. Eliel, Arbeit, vorgetragen auf der Frühjahrsversammlung der American Chemical Society, San Francisco (Cal.), 1. April 1968.
[19] M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters 1968*, 1153; R. W. Baldock und A. R. Katritzky, *Tetrahedron Letters 1968*, 1159.
[20] F. G. Riddell, *Quart. Rev. 21* (1967) 364.
[21] E. L. Eliel, *J. Chem. Educ. 37* (1960) 126.
[22] J. McKenna, *Conformational Analysis of Organic Compounds*, Lecture Series No. 1, The Royal Institute of Chemistry, London 1966.
[23] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience Division, John Wiley & Sons, New York 1965.
[24] M. Hanack, *Conformation Theory*, Academic Press, New York 1965.

Berner Chemische Gesellschaft

16. Februar 1968

Prof. Dr. A. Tissières (Institut de Biologie Moléculaire, Université de Genève, *Ribosomal Proteins from E. coli*

The role of ribosomes in protein synthesis has appeared increasingly complex in recent years. It is known that they specifically bind messenger RNA, aminoacyl and peptidyl transfer RNA, formylmethionyl transfer RNA, GTP, and probably at least six different protein factors. They are the sites for the reactions of chain initiation, chain termination and amino acid polymerization itself. The latter involves not only peptide bond formation, but also movement of the ribosomes along the messenger RNA and GTP splitting.

Two recent observations point out the part played by ribosomal proteins in this diversity of function. First, specific protein fractions have been shown to restore *in vitro* activity to protein depleted particales (Staehelin and Meselson, 1965; Hosokawa, Fujimura and Nomura, 1966; Traub, Nomura and Lu, 1966; Raskas and Staehelin, 1967). Second, evidence has been obtained that peptidyl transferase is part of the 50 S ribosomal subunit (Traut and Monro, 1964; Monro, Maden and Traut, 1967; Monro, 1967; Zamir, Leder and Elson, 1966). Thus the view that a large number of different protein molecules are bound to ribosomal RNA to form specific sites with catalytic and binding activities is consistent with the complexity of ribosome function.

Further elucidation of the mechanism of protein synthesis seems now to be intimately related to investigation of ribosomal protein.

It was found several years ago that ribosomal protein can be separated by electrophoresis and ion exchange chromatography into a large number of components (Waller and Harris, 1961; Waller, 1964; Leboy, Cox and Flaks, 1964) and experiments of various kinds have suggested that these components do not result from aggregation among a small number of protein species (Waller, 1964; Traut, 1966).

The work which is now summarized was done in Geneva by H. Delius, P. Moore, H. Noller, P. Pearson and R. Traut.

Thirteen proteins from the 30 S ribosomal subunit of *E. coli* have been obtained in purities between 80% and 95%. The general method used was carboxymethyl cellulose chromatography followed by gel filtration on Sephadex G 100. The purified proteins have been characterized by amino acid composition, sedimentation equilibrium molecular weight and tryptic fingerprint. Evidence for sequence similarities has been sought at the tryptic peptide level; none has been found. By all criteria, these proteins differ greatly in primary structure. The amount of each species in the 30 S protein mixture has been determined by acrylamide gel electrophoresis of radioactive ribosomal protein. There is one copy per 30 S ribosome of each of the proteins of which the moleculat weight was determined. It is proposed that every 30 S ribosomal protein is present in a single copy. The data support the view that there is a unique 30 S ribosome structure which consists of one copy of each of the protein species found in the total mixture.

Summarized by the author

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. O. Högl, Bern, zum 70. Geburtstag

Viele Leser, welche Professor Högl, Honorarprofessor für Lebensmittelchemie an der Universität Bern, persönlich kennen, werden vielleicht überrascht sein, zu vernehmen, daß er am 30. April 1968 schon seinen 70. Geburtstag begeht. In bester körperlicher Verfassung und geistiger Frische hat er diese schöne Etappe erreicht, die aber für ihn bestimmt keinen Stillstand bedeuten wird. Seine erfolgreiche Tätigkeit, die ihn von der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH, wo er 1921 promovierte, über das kantonale Laboratorium Zürich, das kantonale Laboratorium und die Kantonsschule in Chur, als Chef der Lebensmittelkontrolle an das Eidgenössische Gesundheitsamt nach Bern führte, wohin er 1941 als Nachfolger von Professor WERDER berufen wurde, wurde in dieser Zeitschrift (siehe *Chimia 12* [1958] 152) anläßlich seines 60. Geburtstages bereits gewürdigt. Ergänzend sei noch nachgeholt, daß ihm 1953 die Gesellschaft Deutscher Chemiker in Anerkennung seiner wertvollen Tätigkeit auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie die Joseph-König-Gedenkmünze überreicht hatte. Im Jahre 1961 wurde ihm außerdem die Werder-Medaille und der Werder-Preis zugesprochen, und im Jahre 1962 ernannte ihn die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, die er von 1949 bis 1956 präsidiert hatte, zu ihrem Ehrenmitglied.

In einem Alter, in welchem viele sich darauf vorbereiten, in den wohlverdienten Ruhestand zu treten, im April 1962, legte Professor Högl sein Amt als Chef der Eidgenössischen Lebensmittelkontrolle nieder, um seine volle Kraft dem ihm übertragenen Präsidium des Codex-Rates des im Entstehen begriffenen *Codex Alimentarius Europaeus* widmen zu können. Während vier Jahren leitete er die Geschicke des Codex und leistete auch hier Pionierarbeit, bis aus diesem europäischen, unter der Ägide der FAO und WHO ein weltweiter Codex wurde. In dessen Rahmen behielt Professor Högl den Vorsitz des schweizerischen Codex-Komitees und präsidierte außerdem das Codex-Komitee für Kakao- und Schokoladeprodukte und für Mineralwässer; ferner nahm er aktiv an der Arbeit verschiedener anderer Fachkomitees teil. Anläßlich der Ende Februar dieses Jahres in Rom in der FAO stattgefundenen Session der universellen Codex-Kommission wurde er schließlich zu deren Vizepräsidenten gewählt.

Neben diesem schon sehr reichlichen Pensum führte Professor Högl das Präsidium der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission weiter, welche Ende 1964 den ersten Band dieses Werkes in deutscher Sprache herausbrachte und jetzt mit dem Fertigstellen dieses Bandes in französischer Sprache beschäftigt ist und mit der Herausgabe des in Ringbuchform erscheinenden zweiten Bandes beginnt. Außerdem hatte er während den letzten vier Jahren den Vorsitz der Eidgenössischen Weinhandelskommission inne. Trotz aller dieser Aufgaben vernachlässigte er aber seine akademische Tätigkeit als Professor der Lebensmittelchemie nicht. Er hielt sich stets auf dem laufenden der neuesten Entwicklungen auf seinem Gebiet und ist während seiner Professorenlaufbahn gut zwanzig Doktoranden als stets freundlicher und wohlgesinnter Berater zur Seite gestanden.

Zweifellos wird er auch im achten Dezennium noch ein gut gerütteltes Maß an Arbeit auf sich nehmen, wozu ihm die Kräfte und die persönliche Befriedigung erhalten sein mögen.

J. R.

Ehrungen

Max-Kunz-Preis für Textilchemie. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen verlieh Dr. R. GIOVANOLI, Oberassistent-Lektor am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern und Leiter des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie, den MAX-KUNZ-Preis für Textilchemie, in Anerkennung seiner Arbeiten über Bildung, Umwandlung und physikalische Struktur von Metalloxiden, wodurch wertvolle Grundlagen zum Verständnis der Eigenschaften von anorganischen und organischen Pigmentfarbstoffen geschaffen wurden.

Professor-Haller-Medaille. Die in Erinnerung an den verstorbenen Pionier der Textilchemie und Koloristik geschaffene Professor-Haller-Medaille verlieh der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen dem kürzlich in den Ruhestand getretenen Direktor der Hauptabteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Prof. Dr. A. ENGELER. Die Fachwelt würdigt damit den hervorragenden Beitrag Professor ENGELERS an die Entwicklung der Materialprüfung im allgemeinen, der Textilprüfung im besonderen und seine langjährige erfolgreiche Tätigkeit als Redaktor der Zeitschrift *Textil-Rundschau.*

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern hat PD Dr. PETER VON TAVEL zum Oberassistenten-Extraordinarius befördert. Sein Lehrauftrag wurde wie folgt neu umschrieben: Physikalisch-chemische Methoden der makromolekularen Chemie. – Prof. Dr. H. LEUTWYLER, Oberassistent-Extraordinarius am Institut für theoretische Physik, wurde zum vollamtlichen Extraordinarius befördert.

Schweizerischer Nationalfonds. Als Nachfolger für den zurückgetretenen Prof. Dr. H. LEIBUNDGUT, Rektor der ETH, hat der Bundesrat Dr. sc. techn. ing. GIOVANNI LOMBARDI, Minusio, als Vertreter des Bundesrates im nationalen Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gewählt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 25. April: Prof. Dr. F. KORTE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn): Metabolismus von C^{14}-chlorierten Kohlenwasserstoffen mit insektizider Wirkung – ein Beitrag zur ökologischen Chemie.

Chemische Gesellschaft Zürich. 8. Mai: Prof. Dr. W. STUMM (Harvard University, Cambridge, USA), Chemische Prozesse in natürlichen Gewässern (18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Photographisches Kolloquim der ETH, *Zürich.* 2. Mai: K. H. FÜRST, dipl. Phys. (Typon Fotowerke Adox GmbH, Neu-Isenburg), Automatische Sensitometrie. – 16. Mai: Prof. Dr. H. AMANN-BRASS, (Fribourg), Die Hemmkörper und die Methoden zur Untersuchung der Hemmung. Bericht über die Tätigkeit der Internationalen Arbeitsgemeinschaft zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen -IAG (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

2. Schweizerisches Treffen für Chemie. Das ausführliche Programm des vom Schweizerischen Chemiker-Verband vom 9. bis 14. September 1968 in Basel veranstalteten 2. Schweizerischen Treffens für Chemie wird mit den Namen der Referenten, den Vortragszeiten und den Anmeldeformularen ab 24. April verfügbar sein und kann beim Sekretariat ILMAC 68, Postfach, CH-4000 Basel 21, bezogen werden.

Diskussionstagung «Spannungsrißkorrosion». Der Korrosionsausschuß der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde wird das Thema Spannungsrißkorrosion an einer Tagung am 25. und 26. April 1968 in Frankfurt am Main diskutieren. Die Veranstaltung wird zugleich als 5. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion durchgeführt. Anmeldungen sind zu richten an die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, An der Alteburger Mühle 12, D-5 Köln-Marienburg.

Physikalisch-chemische Methoden der Korrosionsprüfung. Als 34. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion führt die Arbeitsgemeinschaft Korrosion vom 22. bis 24. April 1968 in Frankfurt am Main eine Tagung über «Physikalisch-chemische Methoden der Korrosionsprüfung» durch. Das Thema wurde gegliedert in: 1. Thermodynamische Methoden, 2. Methoden zur Ermittlung der Kinetik des Stoffumsatzes, 3. Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe durch Korrosionsangriff. Anmeldungen sind zu richten an die Tagungsgeschäftsstelle bei der Dechema, Theodor-Heuß-Alle 25, D-6 Frankfurt am Main.

Das Arzneimittel und unsere Verantwortung. Dies ist das Leitthema des wissenschaftlichen Kongresses, der anläßlich der Apotheker-Fachmesse IPHARMEX am 14. und 15. Juni 1968 in Basel stattfinden wird. Folgende Vorträge werden gehalten: Dir. Dr. J. DRUEY (Basel), Die Entwicklung neuer Arzneimittel. – Prof. Dr. P. WASER (Zürich), Die pharmakologische Bewertung der Arzneimittel. – Prof. Dr. R. OBERHOLZER (Basel), Die klinische Prüfung neuer Arzneimittel. – Prof. Dr. K. MÜNZEL (Basel), Fortschritte und Probleme der Arzneiformung. – Prof. Dr. E. MARTIN (Genève), Progrès et Problèmes de la Pharmacothérapie. – Prof. Dr. J. BÜCHI (Zürich), Aufgaben der Arzneimittelkontrolle. – Zum Schluß findet eine Eidophor-Übertragung aus den Forschungslaboratorien der CIBA AG, Basel, statt. Auskunft erteilt das Sekretariat IPHARMEX, 4000 Basel 21.

Die Jahrestagung 1968 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., findet am 27. und 28. Juni 1968 in Frankfurt am Main statt. Es werden neben Plenarvorträgen aus der chemischen Technik drei Themengruppen behandelt: 1. Normung und Typisierung chemischer Apparate als technisch-wissenschaftliches Problem. 2. Süßwassergewinnung aus dem Meer als verfahrenstechnische Aufgabe. 3. Oberflächenschutz im chemischen Apparatebau und Überzüge. Das ausführliche Programm kann bei der Dechema, Postfach 790146, D-6 Frankfurt am Main 97, angefordert werden.

Internationales Komitee für Elektrochemische Thermodynamik und Kinetik (CITCE). Die 19. Tagung des CITCE wird in Detroit (USA) vom 22. bis 27. September 1968 stattfinden. Hauptthemen: 1. Elektrokristallisation, 2. Adsorption an Elektroden, 3. Neue experimentelle Methoden der Elektrochemie. Ferner werden Sitzungen der einzelnen Sektionen des CITCE mit Vorträgen aus deren Arbeitsgebieten abgehalten. Weitere Informationen und Teilnehmerformulare können bei Dr. H. TANNENBERGER, Generalsekretär des CITCE, Institut Batelle, Centre de recherche de Genève, route de Drize 7, 1227 Carouge-Genève, bezogen werden.

International Conference on Molecular Luminescence. In der Zeit vom 20. bis 23. August 1968 findet in Chicago die obengenannte Konferenz statt. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt auf 250. Auskunft und Anmeldung: Prof. Dr. E. C. LIM, Department of Chemistry, Loyola University, 6525 North Sheridan Road, Chicago (Ill.) 60626 (USA).

Analytische Probleme der Reindarstellung und Untersuchung von Halbleitern. Unter dem obengenannten Arbeitsthema wird in der Zeit vom 23. bis 25. September 1968 in Wiesbaden eine Vortragstagung stattfinden, die gemeinsam von den Fachgruppen Halbleiterchemie und Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker vorbereitet wird, Auskunft erteilt die Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dr. W. FRITSCHE, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Kern-, Radio- und Strahlenchemie. Für den 5. und 6. September 1968 bereitet die GDCh-Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» eine Tagung mit dem Thema «Präparative Radiochemie – Darstellung von Radionukliden und markierten Verbindungen» vor, die gemeinsam mit Fachleuten aus der Schweiz und Österreich in Lindau am Bodensee durchgeführt werden soll. Für Auskunft und Anmeldung (bis 15. Mai 1968) wende man sich an die Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dr. W. FRITSCHE, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Electrode Reactions of Organic Compounds. Die 41. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, die vom Wissenschaftlichen Verein für Maschinenbau und vom Verein Ungarischer Chemiker für die Zeit vom 7. bis 12. Oktober 1968 in Budapest organisiert wird, steht unter diesem Thema. Die Adresse für Auskunft und Anmeldung lautet: Scientific Society of Mechanical Engineers, Szabadság tèr 17, Budapest V (Ungarn).

Instrumentenkurse auf der Interkama 1968. Die Besucher der Interkama (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik) in Düsseldorf (9. bis 15. Oktober 1968) haben Gelegenheit, neben dem Kongreß und der Ausstellung an Instrumentenkursen teilzunehmen. Diese Kurse können nur auf Einladung oder durch Vermittlung der veranstaltenden Ausstellerfirmen von Technikern und Fachleuten besucht werden. Die Kurse geben Einblick in die Entwicklung der Gerätetechnik, und die Teilnehmer werden in die Lage versetzt, die Anwendungsmöglichkeiten der Neuerungen für ihr eigenes Arbeitsgebiet zu prüfen.

Angewandte Elektrochemie. Die jährliche Tagung der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker findet vom 15. bis 17. Oktober 1968 in Lindau statt. Das Hauptthema lautet: «Konsequenzen der Energieverbilligung für die Elektrochemie.» Weitere Themen sind a) organische Elektrochemie, b) Schmelzflußelektrolyse und Elektrothermie. Weitere Informationen und Teilnehmerformulare vermittelt Dr. W. FRITSCHE, Geschäftsstelle der GDCh, Postschließfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Zeitschrift über Kernenergierecht. Die europäische Kernenergie-Agentur (ENEA) hat kürzlich die erste Nummer einer neuen Zeitschrift über Kernenergierecht, das *Bulletin de droit nucléaire*, herausgegeben. Diese soll über die neuesten Entwicklungen im erwähnten Bereich aus allen OECD-Ländern berichten, und zwar sowohl auf dem Gebiete der Haftpflicht als auch des Strahlenschutzes und allen übrigen rechtlichen Aspekten der Atomenergienutzung. Je nach Material sind jährlich zwei bis vier Nummern vorgesehen. Interessenten können sich an die Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, Bern, wenden.

Gold Bulletin. Technologische Forschungen in verschiedenen Ländern haben gezeigt, daß Gold trotz seiner relativ hohen Kosten dank gewissen Eigenschaften in zahlreichen Gebieten Verwendung finden kann. Um diese Entwicklung zu fördern, gibt die Chamber of Mines of South Africa neuerdings ein quartalsweise erscheinendes Bulletin heraus, das Zusammenfassungen von Literatur über die technische Verwendung von Gold enthält. Firmen und Forschungsorganisationen, die das Bulletin regelmäßig erhalten möchten wenden sich an The Information Officer, Research Organization, Chamber of Mines of South Africa, P.O.Box 809, Johannesburg (South Africa).

IUPAC *gründet eine neue Fachgruppe.* Einer Resolution des Council an der Generalversammlung der 25. Konferenz der IUPAC in Prag folgend wurde in Brüssel eine neue «Division on Macromolecules» gegründet. Zum Präsidenten des Division Committee wurde Professor O. WICHTERLE gewählt. Diese neue IUPAC Division hat sich zur Aufgabe gestellt, Wissenschaft und Technologie der Makromoleküle zu fördern. Eine Hauptaufgabe sieht sie in der regelmäßigen Anregung zu Symposien über dieses Thema.

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

Das durch ein Einlageblatt zum März-Heft der *Chimia* angekündigte Supplementum

3. Internationales Farbensymposium
Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie

160 Seiten A4, illustriert

kommt ab 15. April zur Auslieferung. Das Supplementum ist im *Chimia*-Abonnement nicht eingeschlossen. Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes genießen bei Bezug des Supplementums beim Verlag Sauerländer in Aarau für sich persönlich 10% Ermäßigung auf den normalen Preis von Fr. 48.–. Bitte bei der Bestellung die Mitgliedschaft erwähnen.

Adreßänderungen

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

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Januar 1968, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Import				Export			
	Beträge in 1000 Franken							
	Januar 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Januar 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Januar 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Januar 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr
Maschinen und Apparate	137412	9,3	137048	9,8	263987	21,8	241071	21,7
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68642	4,7	64850	4,6	70784	5,8	63140	5,7
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	29033	2,0	27627	2,0	50423	4,2	47762	4,3
Diverse Fahrzeuge	155584	10,6	120777	8,6	11557	1,0	7748	0,7
Diverse Metalle	153538	10,4	167100	12,0	77490	6,4	69796	6,3
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	69410	4,7	52512	3,8	52626	4,3	35542	3,2
Uhren	7391	0,5	6774	0,5	126534	10,5	132750	11,9
Chemische Erzeugnisse	164934	11,2	158140	11,3	268485	22,2	254871	22,9
Textilien*	140550	9,5	152519	10,9	120155	9,9	119743	10,8
Erzeugnisse übriger Industrien	547241	37,1	509122	36,5	167998	13,9	139333	12,5
Total	1473735	100,0	1396469	100,0	1210039	100,0	1111756	100,0
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:	+ 5,5 %				+ 8,8 %			

* Ohne Position 5910.01.

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1968, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Import		Export	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1968	Januar 1967	Januar 1968	Januar 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	16 816	14 541	3 492	4 238
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	53 779	53 152	88 859	86 666
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	13 476	12 458	60 560	55 404
Düngemittel	*31a*	4 378	2 557	141	305
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	*32*	11 211	11 321	59 385	57 593
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	6 470	5 619	10 119	11 022
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	3 891	3 789	7 156	5 325
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	1 886	1 443	703	645
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	289	433	279	638
Chemische Erzeugnisse für photo- und kinematographische Zwecke	*37c*	562	384	52	34
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	9 567	8 359	20 515	16 693
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	28 383	28 489	13 433	13 293
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	14 226	15 595	3 791	3 015
Total		164 934	158 140	268 485	254 871
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 4,3 %		+ 5,3 %	

a Ohne Position 3101. – *b* Ohne Position 3607.10 – *c* Nur Position 3708.01. – *d* Ohne Position 3907. – *e* Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen *5* 0508.10, 0514. – *7* 0706. – *11* 1108, 1109. – *12* 1201.30, 1207, 1208. – *13* 1301, 1302, 1303. – *15* 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *19* 1901, 1902. – *21* 2107.10. – *22* 2208.20. – *23* 2305.01. – *25* 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. – *27* 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/20/30. *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Bolivien

Gemäß Dekret Nr. 08130 vom 30. Oktober 1967 wurde für die Zollabfertigung pharmazeutischer Produkte eine Neuregelung verfügt. Danach muß für die Verzollung von Medikamenten ein Certificado Quimico Farmaceutico des Gesundheitsministeriums beigebracht werden. Die Gebühr beträgt 20 Boliviano.

El Salvador

Dem Vernehmen nach ist die Vorschrift, wonach den Sendungen konsularisch legalisierte Ursprungszeugnisse beizufügen sind, für alle Lieferungen nach dem 1. März 1968 aufgehoben worden. Für Luftfrachten traten neue Bestimmungen in Kraft.

Elfenbeinküste

Mit Wirkung vom 1. Januar 1968 ist die Taxe à la Valeur Ajoutée wie folgt erhöht worden: Taux normal d'usage 18% (bisher 14%), Taux réduit d'usage 8% (bisher 6,5%). Für den überwiegenden Teil der Einfuhren kommt der Taux majoré d'usage zur Anwendung.

Brasilien

Mit Rundschreiben Nr. 48 vom 30. Januar 1968 hat der Banco do Brasil verfügt, daß auf allen Konnossementen oder Luftfrachtbriefen, die sich auf Verladungen nach Brasilien ab 29. Februar 1968 beziehen, die Frachtkosten in Zahlen und Worten angegeben werden müssen. Von diesem Zeitpunkt an können ohne diese Angaben keine Devisen zur Bezahlung von Einfuhren mehr erworben werden.

Algerien

Die Höchstgrenze, bis zu welcher Zahlungen für Wareneinfuhren ohne Genehmigung der Zentralbank durchgeführt werden können, ist von 300 auf 60 Dinar herabgesetzt worden.

Syrien

Gemäß Anweisung des Ministeriums für Wirtschaft und Außenhandel müssen – u.a. für Parfüme, Kunstleder und Kunststoffe – die Einfuhranträge der Commission Spéciale des Changes der Zentralbank zur Genehmigung des Transfers oder der Eröffnung von Akkreditiven zugeleitet werden.

Griechenland

Gegen vorherige Genehmigung ist die Einfuhr von Düngemitteln jeder Art, die nicht von der griechischen Industrie hergestellt werden, nunmehr von Einfuhrzöllen und sonstigen Steuern befreit.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Chemie der Eiweißkörper. Von E. Waldschmidt-Leitz und O. Kirchmaier. 3., umgearbeitete Auflage. XI + 258 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1968. Gebunden DM 57,–. – Die erste Auflage dieses Buches erschien 1949. Die 2. Auflage, die 1957 herauskam, ist vom Rezensenten in *Chimia 12* (1958) 284 besprochen worden. In den seither vergangenen zehn Jahren hat die proteinchemische Forschung ungeheure Fortschritte erzielt. Der Autor hat versucht, dieser Tatsache durch Einbau neuer Ergebnisse in den alten Text und durch Anfügen einiger Abschnitte (Aminosäure-Stoffwechsel, Biosynthese der Proteine u.a.m.) Rechnung zu tragen. Modern ist das Buch dadurch nicht geworden. Es zeigt, wie schwer es für einen Autor ist, mit Neuauflagen eines Buches über zwei Jahrzehnte einem sich stürmisch entwickelnden Forschungsgebiet gerecht zu werden, wenn er sich nicht zu einer vollständigen Umarbeitung entschließen kann. Trotzdem wird das Buch im deutschen Sprachgebiet zur Einführung in die Proteinchemie manchem von Nutzen sein können. Leider entspricht die Preiserhöhung (von DM 32,– auf DM 57,–) nicht der Verbesserung, die die dritte Auflage erfahren hat. *Hs. Nitschmann*

The Principles of Heterocyclic Chemistry. Von A.R. Katritzky und J.M. Lagowski. XVI + 183 Seiten. Verlag Methuen, London 1967. Gebunden 45 s. – Diese Neuauflage des unter dem Titel *Heterocyclic Chemistry* 1960 erschienenen Lehrbuches (Besprechung vgl. *Chimia 14* [1960] 295) ist gegenüber der ursprünglichen Fassung wesentlich umgestaltet worden. Das Buch hat als Lehrgang dabei an Übersichtlichkeit gewonnen. Mit der Überarbeitung ist auch der Umfang des Stoffes konzentriert worden. Das Buch wendet sich in erster Linie an den Studenten. Wenn auch die Fülle des Stoffes gegenüber dem ersten Erscheinen eingeschränkt worden ist, so erfordert die konzentrierte Form vom Leser die volle Aufmerksamkeit und macht das Lesen und Verstehen des Buches für den Studenten zu einer anspruchsvollen Aufgabe. *O. Schindler*

Heterocyclic Compounds. Herausgegeben von R.S. Elderfield. Verlag Wiley, New York/London 1967. Vol. 8: VIII + 462 Seiten. Gebunden 225 s. Vol. 9: VIII + 377 Seiten. Gebunden 234 s. – Nach langer Zeit, in der man sich bereits fragte, ob R.C. Elderfield seine wohl immer noch an erster Stelle liegende Buchfolge über *Heterocyclic Compounds* weiterführen werde, sind nun zwei weitere Bände der Serie, beide in gewohnt sauberer Ausführung, erschienen. Den «Elderfield» zu rezensieren, wäre fast ein ebenso unnötiges Unternehmen, wie neu erscheinende Bände des «Beilstein» zu besprechen. Begnügen wir uns daher mit der Feststellung, daß die Bände 8 und 9 nun erschienen sind, und daß es sich um kleinere Bände von 400 bzw. 300 Seiten handelt. Band 8 umfaßt die Tetrazole (F.R. Benson), die Tetrazine und kondensierten Systeme, die den Tetrazinring enthalten (V.P. Wystrach), die Purine und verwandte Ringsysteme (R.K. Robins). Band 9 enthält Pteridine (R.C. Elderfield und A.C. Mehta), Alloxazine (J.P. Lambooy) und Verbindungen mit 7-gliedrigen Ringen mit einem oder mehreren Stickstoffatomen (J.A. Moore und E. Mitchell), also Verbindungen, die heute eine vermehrte Aktualität besitzen. *A. Marxer*

Mikrobiologische Analytik. Von W. Oberzill. 519 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1967. Leinen DM 92,–. – Als Teilgebiet der allgemeinen und angewandten Mikrobiologie verzeichnete die mikrobiologische Analytik in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung und hat weitgehend Selbständigkeit erlangt. Der Leser, der im vorliegenden Buch eine auf den neuesten Stand gebrachte Sammlung spezieller Arbeitsvorschriften erwartet, sieht sich enttäuscht. Das nicht hoch genug zu wertende Verdienst des Autors liegt aber gerade darin, keine solche Sammlung vorzulegen, sondern ein Werk, dessen Hauptgewicht auf der Erarbeitung der mikrobiologischen, biometrischen und allgemein erkenntniskritischen Grundlagen liegt, die zur Lösung der jeweiligen speziellen Probleme benötigt werden. – Aus historischen und sachlichen Überlegungen wurde das Buch in die folgenden Kapitel gegliedert: *Allgemeine Grundlagen:* Nach einem gedrängten geschichtlichen Überblick von den ersten Beobachtungen antimikrobieller Wirkungen bis zu den gegenwärtigen Arbeitsgebieten der mikrobiologischen Analytik, werden in diesem Teil Prinzip und allgemeine Methodik mikrobiologisch-analytischer Untersuchungen sowie biometrische Aspekte behandelt. *Die Populationsanalytik* befaßt sich einerseits mit den verschiedenen Möglichkeiten einer Bestandesaufnahme von Mikrobenpopulationen (unmittelbare Zählung, Zählung mit Hilfe von Kulturverfahren, quantitative Erfassung durch Analogwerte, wie z.B. gravimetrische Bestimmung, Trübungsmessung, Bestimmung von Stoffwechselprodukten), anderseits mit der Erfassung von Populationsveränderungen (Wachstum, Vermehrung, Absterben). Den Betrachtungen zur *Hemmstoffanalytik* ist ein Überblick über das Verhalten der Mikroorganismen gegenüber Hemmstoffen vorangestellt. In den folgenden Abschnitten werden die für die Praxis wichtigsten Analysenmethoden, die Reihenverdünnungs-, Agar-Diffusions- und Trübungsmeßverfahren, behandelt; neben den experimentellen Grundlagen werden die Auswertung und die Fehlerbeurteilung besonders gründlich besprochen. Das Verhalten der Mikroorganismen gegenüber Wuchsstoffen, ihre Ansprüche an den Nährboden, die Eigenschaften der Testorganismen und die Beschreibung der Versuchsanordnungen sind Gegenstand des Abschnittes *Wuchsstoffanalytik.* Auch hier werden Auswertung, Fehlerbeurteilung und die beeinflußenden Faktoren eingehend erörtert. Das letzte Kapitel berücksichtigt ein verhältnismäßig neues Teilgebiet, das in bisherigen Werken vernachlässigt wurde, die *Mehrfaktorenanalytik.* Vom Einzelbefund, erhalten durch Experimente *in vitro* an Reinkulturen unter dem Einfluß eines einzelnen Faktors, über die Erforschung des Zusammenwirkens von zwei und drei Faktoren auf die Population eines Testorganismus gelangt man zu Beobachtungen, die sich sowohl auf Mischpopulationen von Mikroorganismen als auch auf komplexe Umweltbedingungen beziehen können. Von den Untersuchungen über Kombinationswirkungen und Wirkstoffkombinationen führt der Weg zu ökologischen Aspekten der Einwirkung von komplexen Umweltbedingungen auf Mikrobengesellschaften *in vivo,* ein für Wissenschaft und Praxis gleich wichtiges Grenzgebiet der mikrobiologischen Analytik, das bis heute noch kaum bearbeitet wurde. – Die Literaturangaben, die auch neueste Arbeiten berücksichtigen, stehen als Fußnoten im Text selbst und erübrigen das Nachschlagen in einem gesonderten Verzeichnis. Autorenregister und ein umfangreiches Sachverzeichnis beschließen das vorbildliche und umfassende Werk, das jedem Analytiker auf diesem Gebiet wärmstens empfohlen sei. *R. Louis*

Modern Organic Chemistry. Von J.D. Roberts und M.C. Caserio. XXII + 844 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1967. – Das vorliegende Werk ist eine verkürzte Version des Lehrbuchs *Basic Principles of Organic Chemistry,* das von den gleichen Autoren verfaßt worden ist. Jenes hatte wegen der unkonventionellen Behandlung des Stoffes große Beachtung gefunden. Der grundsätzliche Aufbau des neuen Buches ist gleich geblieben; es sind vor allem Einzelheiten und Tabellen weggelassen worden. Roberts und Caserio versuchen, den Studenten von Anfang an mit den Grundlagen der physikalischen Chemie vertraut zu machen. So werden die spektroskopischen Methoden und ihre Anwendungen bereits im 2. Kapitel behandelt, um dadurch den Leser so rasch wie möglich in die organische Strukturtheorie einzuführen, d.h. bevor er über Stoffkenntnis verfügt oder mit den wesentlichen Reaktionen vertraut ist. Die Autoren sind sich der didaktischen Schwierigkeiten dieses Vorgehens durchaus bewußt, wenn sie sagen: «Man kann nicht alles auf einmal lehren.» Deshalb werden gewisse Dinge, wie die Elektronentheorie, anfänglich nur angedeutet und in späteren Kapiteln wiederholt und vertieft, nach dem auch heute noch gültigen Grundsatz: «Repetitio est mater studiorum.» Die weitere Gliederung des Stoffes, d.h. die Reihenfolge der funktionellen Gruppen, folgt bewährten Mustern. Hinweise auf Naturstoffe und Probleme der Biochemie werden jeweils eingeflochten. Spezielle Kapitel sind den organometallischen Verbindungen, den Farbstoffen und der Photochemie, synthetischen und natürlichen Polymeren, den Isoprenoiden und organischen Verbindungen, die Silicium, Phosphor und Bor enthalten, gewidmet. – Die Autoren schreiben einen flüssigen und präzisen Stil. Historische und biographische Hinweise fehlen vollständig. Dafür sind sehr viele Übungsbeispiele in den Text eingestreut. Besonders viel Wert wird auf die Anwendung der spektroskopischen Methoden, insbesondere der magnetischen Kernresonanz, auf organische Probleme gelegt. Vielleicht etwas zu kurz kommt dabei die Massenspektrometrie. – Die Lehrbücher von Roberts und Caserio sind ausgezeichnet. Für den durchschnittlichen Chemiestudenten im ersten Jahr, der Absolvent eines schweizerischen Gymnasiums, selbst vom Typus C, ist, dürften sie zu schwierig sein. Der etwas mit der Materie Vertraute hingegen wird aus *Modern Organic Chemistry* reichen Gewinn davontragen, wobei es sich fragt, ob er nicht gleich die umfangreicheren *Basic Principles of Organic Chemistry* anschaffen will. *Ch. Tamm*

Problèmes de chimie générale et de cristallochimie. Par R. HOCART et R. KERN. 247 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Broché. – Ce livre est destiné aux étudiants en chimie des Facultés des Sciences et des grandes Ecoles. C'est une seconde édition, revue et augmentée. Il est composé de cinq chapitres: Thermochimie, Equilibres gazeux et divers Equilibres en solution diluée, Cinétique chimique et problèmes d'allure cristallochimique, et de trois appendices – Recherche d'une loi empirique et d'une fonction représentative – Quelques formules utilisées dans le livre: log, intégrales et équations différentielles. – Le 3e appendice donne quelques valeurs numériques et facteurs de transformation. – Au début de chaque chapitre, les auteurs rappellent en quelques pages les bases théoriques, puis donnent un certain nombre d'exercices soigneusement choisis. L'objet de ceux-ci, les données et la solution permettent aux étudiants de suivre sans difficulté les divers raisonnements qui conduisent aux résultats. – Le premier chapitre a pour objet la chaleur de réaction, l'énergie interne et l'enthalpie de réaction, l'enthalpie de formation et celle de réaction. Il est fort bien présenté de même que le chapitre sur les équilibres gazeux. Par contre, je pense qu'il est regrettable que les auteurs n'aient pas utilisé la théorie et l'équation de BRÖNSTED pour les calculs de *p*H. Faire appel aux constantes d'hydrolyse pour les sels d'acide faible ou de base faible nous paraît quelque peu désuet. C'est le seul petit reproche que nous pouvons faire à cet ouvrage qui, par ailleurs, est à recommander, tant par la clarté des exposés que par la marche à suivre des exercices et problèmes proposés, au nombre de 117. – Les auteurs consacrent 64 pages aux problèmes cristallochimiques et font, nous semble-t-il œuvre de novateurs. Il s'agit d'abord de transformations polymorphiques, puis d'enthalpie libre d'activation, de formation des germes; dans une 2e partie il est question d'énergie réticulaire et du cycle de BORN-HABER. Le tout est illustré de nombreux graphiques suggestifs. *D. Monnier*

Einführung in die thermische Verfahrenstechnik. Von P. GRASSMANN. XV + 336 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1967. Gebunden DM 68,–. – In 16 Kapiteln wird eine Übersicht über die thermischen Aspekte der chemischen Verfahrenstechnik gegeben. Nach einer kurzen Einführung wird auf Probleme bei Wärmeaustauschen, Verdampfen und Kondensatoren eingegangen. Ein Kapitel über die Trennprobleme beschließt den Teil über Grundlagen. Der größere Teil des Buches ist den eigentlichen Trennverfahren durch Verdampfen, Rektifikation, Absorption, Extraktion, Adsorption, Trocknung und Kristallisation gewidmet. Den Abschluß des Buches bilden vier «kinetische» Kapitel über das chemische Gleichgewicht, Reaktionskinetik, Verweilzeitverhalten und Reaktoren. – Das Buch ist insofern ein Versuch, als GRASSMANN als verantwortlicher Autor zeichnet, selber aber nur die Einleitung geschrieben hat. Die restlichen Kapitel sind von vier seiner Mitarbeiter (H. H. SCHICHT, G. SCHÜTZ, E. WEDER, F. WIDMER) geschrieben. Ist man einmal eingelesen, kann man ohne Schwierigkeiten die verschiedenen Autoren auseinanderhalten, ihr eigener Stil und ihre Darstellungsweise schimmert stark durch. Wenn das Buch als Ganzes trotzdem einigermaßen einheitlich ausgefallen ist, so ist dies sicher das Verdienst des «Chefautors». Ich frage mich aber trotzdem, ob hier der Ausdruck «Herausgeber» nicht angebracht gewesen wäre. – Die Voraussetzungen in Thermodynamik entsprechen ungefähr dem, was in dieser Branche dem Chemiestudenten geboten wird. Er kann diesbezüglich dem Text ohne Schwierigkeiten folgen. Wenn der Text auch keine Vollständigkeit anstrebt, so ist doch zeitweise die Dichte des Gebotenen so groß, daß der Ausdruck «Kompendium» näher liegt. Von dieser Warte aus gesehen, beispielsweise als Repetitions- und Nachschlagewerk, ist es sehr zu empfehlen. Besonders wertvoll sind in dieser Hinsicht die Verzeichnisse, vornehmlich der deutschsprachigen einschlägigen Literatur, die jedem Kapitel beigefügt sind. *T. Gäumann*

Handbuch der Lebensmittelchemie, herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCI, Gesamtredaktion: J. SCHORMÜLLER. Band V/1, Teil: *Kohlehydratreiche Lebensmittel.* Schriftleitung: L. ACKER. XXIV + 819 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 228,–, Subskriptionspreis DM 182,40. – Mit diesem Band liegt erstmals im Rahmen dieses mit schöner Regelmäßigkeit erscheinenden, großen Übersichtswerkes die Darstellung über eine ausgewählte Gruppe von Lebensmitteln vor. – Die auffallend einheitliche Gestaltung der einzelnen Gruppen umfaßt in Anlehnung an die Konzeption der früheren Auflage namentlich die Behandlung der warenkundlichen und technologischen Aspekte, der chemischen Zusammensetzung und möglichen Veränderungen bei Lagerung und Verarbeitung, der Untersuchungsmethoden und – wenn auch nur streifzugartig – lebensmittelrechtlicher Probleme. Die Lebensmittelgruppen, die auf diese Weise zur Darstellung gelangen, sind: die Körner- und Hülsenfrüchte und aus diesen hergestellte Produkte, wie Stärkemehle, Stärkezucker und -sirup, Malzextrakte, Teigwaren, Sojasaucen, Brot- und Backwaren usw. Bei der letztgenannten Gruppe werden auch die zahlreichen Hilfsmittel, wie Backpulver, Hefe usw., eingehend behandelt. Neben den stärkehaltigen Lebensmitteln kommen auch die mono- und oligosaccharidreichen Lebensmittel, wie Honig, Rohr- und Rübenzucker, sowie daraus hergestellte Lebensmittel, namentlich Zuckerwaren, zur eingehenden Besprechung. Der Technologie und Beurteilung von Speiseeis werden zwei gesonderte Kapitel gewidmet. Ebenso werden einzelne, weniger gebräuchliche Zuckerarten und Zuckeralkohole beschrieben. Der Band bietet wiederum eine Fülle von wertvollen zusammenfassenden und Einzelinformationen. – Da dem Anspruch des Handbuches, den neuesten Stand der Wissenschaft wiederzugehen, in schöner Weise entsprochen wird, fallen kleiner Verstöße gegen dieses Prinzip kaum ins Gewicht, wie z. B. das Nichterwähnen von gaschromatographischen Methoden bei der Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Getreide. Die Möglichkeit einer mikrobiologischen Veränderung von Saccharose in Gegenwart von Feuchtigkeit, die im alten Handbuch beschrieben wird, hätte dem Referenten in Anbetracht der Lagerprobleme auch im vorliegenden Band erwähnenswert geschienen. Ein Hinweis redaktioneller Hinsicht sei noch erlaubt: Verweise auf Fortsetzungen in andern Kapiteln sollten nach Möglichkeit aufeinander abgestimmt sein (Filth-Test S. 374 und S. 124). Erfreulich ist die Tendenz zu vermerken, der Aufzählung von vielen alten und neuen Lebensmitteln und Zusatzstoffen unter Berücksichtigung auch der volkstümlichen Bezeichnungen ein größeres Gewicht beizumessen. Solche Ansätze finden sich namentlich bei der Aufzählung der Zuckersorten und der Backhilfsmittel. Es kommt darin die immer dringlichere Notwendigkeit zum Ausdruck, die stets zunehmende Vielfalt von Lebensmitteln und Hilfsstoffen sowohl warenkundlich wie auch analytisch und rechtlich klassieren und überblicken zu können. – Im Hinblick auf kommende Zusammenschlüsse von Wirtschaftsräumen sind die erwähnten Hinweise für die lebensmittelrechtliche Beurteilung trotz ihrer Knappheit aufschlußreich und wertvoll. *E. Baumgartner*

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 18. Band: *Uran* (Fortsetzung) *bis Zellwolle.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 792 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1967. Gebunden DM 182,–. – Mit Band 18 nähert sich die Herausgabe der dritten Auflage ihrem Ende. An Stelle der ursprünglich angekündigten «etwa 11 lexikalischen Bände» sind bis jetzt deren 16 erschienen. Die Überschreitung des Umfanges wurde bei unveränderter Qualität der textlichen Darstellung erreicht. Im vorliegenden Band teilen sich 67 Autoren in die Bearbeitung von 29 Stichworten. Dem Thema «*Wasser*» sind allein 100 Seiten gewidmet. Es kommen die Struktur, die physikalischen Eigenschaften des leichten und des schweren Wassers, die «Härte» und zahlreiche das Trink- und Betriebswasser tangierende Gesichtspunkte zur Sprache. U. a. treten die Autoren auf die Entsalzung von Meerwasser und die Herstellung von schwerem Wasser ein. Das Kapitel «*Waschen und Waschmittel*» (95 S.) wird der Aktualität des Sachgebietes gerecht. Großes Interesse wird der Abschnitt «*Vitamine*» (79 S.) finden, verfaßt von Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche) und drei seiner Mitarbeiter. Ihren Ausführungen liegt eine Unterteilung der Vitamine in wasserlösliche (B_1, B_2-Gruppe, B_6, B_{12}, C) und in fettlösliche (A, D, E, F, K) zugrunde. Das Stichwort «*Uran*» (vgl. Band 17) wird im vorliegenden Band mit der Abhandlung über Aufbereitung verbrauchter Brennelemente abgeschlossen (44 S.). Auf die Beseitigung der radioaktiven Abfälle ist speziell hinzuweisen. Der neue Band orientiert ebenfalls über die weiteren Elemente «*Wasserstoff*» (39 S.), «*Vanadin*» (12 S.), «*Wismuth*» (20 S.) und «*Wolfram*» (24 S.). Mit dem Kapitel über «*Viren*» (21 S.) greift der «Ullmann» in die Biologie über. Die Abschnitte «*Viscosereyon, -spinnfaser und -schwämme*» (46 S.), «*Zellstoff*» (41 S.) und «*Wolle*» (17 S.) behandeln allgemeine und spezielle Aspekte der Textilchemie, der Papierrohstoffe u. a. Die für die Regulierung des Pflanzenwachstums wichtigen «*Wuchsstoffe*» nehmen ebenfalls ein Kapitel für sich in Anspruch (9 S.). «*Wein*» (46 S.) und «*Würzen*» (10 S.) berühren vorwiegend die Interessen der Nahrungsmittelchemie. Auf die «*Wachse*» geht der «Ullmann» sehr ausführlich ein (44 S.). Auf die Bedeutung der «*Vinylverbindungen*» (37 S.) für die Polymerchemie wird in einem weiteren Kapitel eingegangen. Die «*Weichmacher*» (34 S.) nehmen als wichtige Komponente bei der Kunststoffherstellung einen eigenen Abschnitt für sich in Anspruch. «*Veresterung und Verseifung*» (8 S.) sind von allgemeinem Interesse. «*UV-Absorber*», «*Vulkanfiber*», «*Weinsäure*», «*Wollwachs*», «*Xanthenfarbstoffe*»,

«*Xanthogenate*», «*Xylidine*», «*Xylole*» und «*Zein*» sind die übrigen Stichworte. Der letzte, noch ausstehende Band des «Ullmann» soll das Nachschlagewerk mit einem ausführlichen Register abschließen. Darüber hinaus ist ein Ergänzungsband in Vorbereitung. Die große Zahl der «Ullmann»-Freunde erwartet mit Spannung den Schlußband der beliebten Enzyklopädie. *H. Ammann*

Cours de Chimie minérale. Par M. Lafitte. XVI + 318 pages. Gauthier-Villars/Dunod, Paris 1967. Broché. – La lecture de cet ouvrage montre que l'enseignement de la chimie minérale en France a subi une profonde révolution et qu'on a compris, dans ce pays, que les étudiants de notre temps répugnent à de trop gros efforts de mémoire et à une chimie par trop expérimentale. – L'aspect du livre se résume en cette phrase de M. Poincaré placée en exergue : La Science est construite des faits comme une maison avec des pierres, mais une collection de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. – Ce livre est destiné aux étudiants de la première année universitaire. Il comprend deux parties : la 1re partie donne les bases de la chimie générale : classification des éléments, les réactions acido-basiques, les réactions d'oxydo-réductions ; l'auteur aurait pu y ajouter un chapitre sur les complexes. – La 2e partie a trait à la chimie minérale descriptive : l'hydrogène, l'oxygène, l'eau, les oxydes, les halogènes, les sels, les concentrations simples. Il y a deux excellents chapitres : l'un sur l'état solide, l'autre sur les méthodes de purification. Chacun de ces chapitres n'est pas, comme on le trouve dans trop de livres, une énumération de propriétés, de préparations, mais l'occasion d'appliquer les bases théoriques, de les expliquer et de déduire, chaque fois que c'est possible, telles ou telles réactions, telles ou telles propriétés. – Ce livre est fort bien présenté : une foule de dessins et de graphiques clairs, suggestifs, viennent soutenir un texte qu'on lit sans difficulté, tant le style en est coulant et familier. Une large marge permet aux étudiants d'inscrire les compléments et les remarques importantes. Un très bon livre à recommander.

D. Monnier

Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. Von M. L. Hair. XIV + 315 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 15.75. – Im Lauf der letzten Jahre hat sich die Infrarotspektroskopie zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden beim Studium von Oberflächenprozessen entwickelt. Das Buch von Hair bietet in den ersten Kapiteln eine relativ einfache Übersicht über die Grundlagen und die verschiedenen technischen Aspekte dieses Arbeitsgebietes. In den folgenden Kapiteln sind die Untersuchungsergebnisse der Infrarotspektren adsorbierter Moleküle an Silicagel, verschiedenen Metalloxiden und Metallen zusammengestellt. Dabei handelt es sich vor allem um eine Sammlung experimenteller Daten. Da die Interpretation dieses experimentellen Materials, etwa im Hinblick auf die Formulierung von Reaktionsmechanismen, oft auf recht unsicherer Basis steht, verzichtet der Verfasser weitgehend auf eine detaillierte Auswertung der Resultate, sondern gibt den Rat, «to think deeply about the interpretations». Als knapp gehaltene Einführung in die Technik und Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung adsorbierter Moleküle wird das Buch von Hair sicher gute Dienste leisten. Leider wird die Originalliteratur nicht in dem Maße referiert wie in der kürzlich erschienenen Monographie von L. H. Little (vgl. *Chimia 21* [1967] 484) über das gleiche Spezialgebiet.

A. Ludi

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,–. Die dritte Auflage dieses Werkes, das in allen früheren Auflagen den Titel *Namenreaktionen der Organischen Chemie* trägt, ist vor kurzem erschienen. Die rasche Folge der Auflagen weist auf das große Bedürfnis nach solchen Monographien hin. Bezüglich Organisation des Buches sei auf die früheren Besprechungen von A. Marxer hingewiesen (Chimia *16* [1962] 25). Die Ergänzung der Autorennamen durch eine verbale Sachverhaltsbezeichnung, welche die Reaktionen oder den Reaktionstypus charakterisiert, ist konsequent weitergeführt worden, was auch aus der Änderung des Titels des Buches hervorgeht. Die in der zweiten Auflage beschriebenen Reaktionen wurden überarbeitet und ergänzt. Zusätzlich konnten 50 neue Namenreaktionen aufgenommen werden. Das Literaturverzeichnis ist um etwa 2000 neue auf insgesamt etwa 8000 Zitate vermehrt worden. Hervorgehoben zu werden verdient, daß außer den typischen organischen Reaktionen auch die biochemischen Reaktionszyklen aufgeführt sind. Der «Krauch-Kunz» entwickelt sich immer mehr, dank der vielen Register und der übersichtlichen Darstellung, zu einem Standardlexikon der organisch-chemischen Reaktionen.

H. Schaltegger

Bestimmung der Isotopenverteilung in markierten Verbindungen. Von H. Simon und H. G. Floss. Anwendungen von Isotopen in der Organischen Chemie und Biochemie, Band I. X + 247 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 54,–. – In der organischen Chemie unterscheidet sich die Arbeit mit den üblichen Tracern (^{14}C, T, ^{18}O usw.) meist nicht prinzipiell von der normalen Laboratoriumsarbeit. Daher sind Spezialwerke über markierte Moleküle nur dann von Wert, wenn es sich nicht um bloße Literaturzusammenstellungen behandelt, sondern wenn der Autor reiche persönliche Erfahrungen mitteilen kann. Dies trifft für den Seniorautor des vorliegenden Werkes in hohem Maße zu: er ist seit mehr als einem Jahrzehnt auf die Anwendung radioaktiver Isotope zur Aufklärung von chemischen und biochemischen Reaktionsmechanismen spezialisiert. Das Buch behandelt einen besonders kritischen Abschnitt der Laboratoriumsarbeit mit schwach strahlenden Isotopen, nämlich die Lokalisierung des Tracers durch Abbaumethoden, ein Aspekt, der bisher in keinem Werk über Tracer-Anwendung genügend berücksichtigt wurde. Es werden zunächst einige allgemeine Abbaureaktionen, die an bestimmten Strukturelementen angreifen, und Isolierungsverfahren für die wichtigsten Bruchstücke besprochen. Anschließend werden die Abbauverfahren der wichtigeren funktionellen Gruppen (Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw.) vergleichend behandelt, und schließlich werden komplizierte Moleküle, vor allem, den aktuellen Interessen entsprechend, von Naturstoffen, in zahlreichen Beispielen präsentiert. – Der Text enthält viele Arbeitsvorschriften und ist mit Formeln reich illustriert. Es wurden 802 Literaturstellen ausgewertet. Der Wert des Buches liegt vor allem, wie erwähnt, in der kritischen Erfahrung der Autoren. Es wird für jeden Organiker, der mit Isotopen arbeitet, ein wichtiges Hilfsmittel sein. *H. Dahn*

Einführung in die Quantentheorie. Von F. Schneider. VIII + 219 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1967. Steif geheftet DM 28,50. – Beim vorliegenden Werk handelt es sich um eine gute elementare Einführung in die Quantenmechanik. Die heutigen Absolventen unserer Hochschulen haben sich ein gewisses, minimales Rüstzeug aus der Quantenchemie angeeignet, und viele Chemiker haben sicherlich ein Bedürfnis, ihre Kenntnisse der Grundlagen zu vertiefen. Ihnen sei das Büchlein von Schneider warm empfohlen, es vermittelt solide Information und ist gemütlich lesbar. Die letzten Kapitel des Buches betreffen die Streutheorie, relativistische Wellengleichungen und Quantenfeldtheorie; sie werden dem Laien helfen, die heute in der Quantenchemie aktuellen feldtheoretischen Methoden zu würdigen. Allerdings bricht die Einführung genau dort ab, wo das Thema für den Chemiker interessant zu werden beginnt. Es ist schade, daß der Autor sich nicht einen Verlag gesucht hat, der fähig ist, ein broschiertes und potentiell populäres Buch billig zu produzieren. Schneiders Buch hätte eine weite Verbreitung verdient. *H. Primas*

La catalyse au laboratoire et dans l'industrie. Recueil de travaux des sessions de perfectionnement. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon. Coordinateur : B. Claudel. 330 pages. Masson, Paris 1967. Broché 60 F. – Cet ouvrage est un reflet fidèle d'un cours de perfectionnement organisé en 1966 par le centre d'actualisation scientifique et technique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Il est destiné à ceux qui veulent se tenir au courant des progrès réalisés dans le domaine de la catalyse. Les exposés y sont concis, clairs et accompagnés d'applications pratiques judicieusement choisies. Un coordinateur (B. Claudel) en assure l'homogénéité dans la mesure du possible. Il eût peut-être été indiqué, pour certains chapitres du moins, de donner davantage d'exercices numériques. – Les grandes divisions de cet ouvrage sont : 1. Mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène (Y. Trambouze et S. J. Teichner) ; 2. Etude de la réaction catalysée par catalyseur hétérogène (J. E. Germain, L. de Mourgues, P. C. Gravelle et A. Guyot) ; 3. Etude des masses de contact (Mlle D. Barthomeuf, B. Claudel et P. Bussière ; 4. Etude des réactions superficielles (B. Imelitz, M. V. Mathieu, J. Fraissard et C. Naccache) ; 5. et 6. Problèmes d'actualités et travaux pratiques. Dans ce dernier chapitre présenté par B. Claudel et M. Beaumont, les auteurs donnent les méthodes pratiques de détermination des aires spécifiques, de la conductivité électrique, des catalyseurs et de leur activité déshydrante. Les appareils pour l'étude du craquage catalytique, de l'oxydation catallytique du CO sont décrits ainsi que l'utilisation des traceurs. L'emploi de la spectrométrie IR et de la résonance paramagnétique électronique dans l'étude de la catalyse. – Tout cela est fort bien fait. Evidemment cet ouvrage ne s'adresse pas aux spécialistes, mais il rendra de grands services à ceux qui désirent suivre les progrès dans un domaine qui prend chaque jour plus d'importance.

D. Monnier

Pigments. An Introduction to their Physical Chemistry. Von D. PATTERSON. XII + 210 Seiten. Elsevier, Amsterdam 1967. Gebunden Dfl. 20.–. – Im Jahre 1964 fand an der Universität Leeds ein Sommerkurs «Progress in the Chemistry and Technology of Pigments» statt. In zehn Kapiteln von zehn verschiedenen Autoren werden die dort gehaltenen Vorträge nun in Buchform zusammengefaßt. Das Buch ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: Einerseits enthalten Sammelbände von Symposien meist eine recht inhomogene Aneinanderreihung einzelner spezifischer Forschungsberichte. Dies ist hier nicht der Fall; es scheint, daß die zehn Autoren ihre Gebiete recht gut aufeinander abgestimmt haben. Andererseits ist dieses Buch bemerkenswert, indem ein an sich technologisches Problem sehr konsequent und klar vom Gesichtspunkt der Grundlagen behandelt wird. Am Beispiel der Pigmente wird deutlich gemacht, welche Vielfalt von Grundlagen für eine saubere und gründliche Erfassung der Phänomene technologischer Prozesse nötig ist. Bemerkenswerterweise findet man in keinem Kapitel eine reine Aufzählung von Pigmenten oder deren Eigenschaften. In manchen Kapiteln ist es den Autoren sehr gut gelungen, in klarer Weise von den allgemeinen Grundlagen zu den für Pigmente wichtigen spezifischen Phänomenen vorzustoßen. Ein schönes Beispiel dafür stellt das Kapitel von W. FEITKNECHT über die Farbe anorganischer Verbindungen dar. Im entsprechenden Kapitel über die Farbe organischer Verbindunge (F. JONES) möchte man hingegen neben der Methode des freien Elektronengases auch die HMO- und ähnliche Verfahren (z. B. Pariser-Parr-Pople) stärker berücksichtigt sehen. Die Kapitel, welche sich mit Farbmetrikproblemen befassen, setzen Vorkenntnisse voraus, die nur bei wenigen Spezialisten vorhanden sind. *H. Zollinger*

Oxygen and Oxydation. Theories and Techniques in the 19th Century and the First Part of the 20th. Von E. FARBER. VIII + 111 Seiten. Washington Academy of Sciences, Washington 1967. Broschiert $ 4.25. – Ein guter Teil der chemischen Forschung des ausgehenden 18. und der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ist auf die Klarstellung des Begriffes *Oxydation* konzentriert. Diese höchst faszinierende Periode Chemie-geschichtlicher Entwicklung wird im ersten Kapitel des Büchleins auf knapp 30 Seiten angedeutet. Ausgehend von früheren Spekulationen über Verbrennung und Atmung und von den ersten Untersuchungen über Peroxide und Ozon wird im besonderen die Geschichte der Sauersoffaktivierung geschildert, welche mit SCHÖNBEINS Theorie der Polarisierung beginnt. In einem zweiten und dritten Kapitel widmet sich der Autor speziell der Bedeutung des Sauerstoffs in der Farbstoffchemie und der Verbrennungstechnik. Die Betrachtung der verschlungenen Wege und Irrwege der Erkenntnis auf diesen Gebieten ist sicher interessant und mag mitunter auch für den heutigen Forscher noch anregend sein. Die vorliegende Publikation, insbesondere das erste Kapitel, das die Erarbeitung der heutigen theoretischen Vorstellungen über Oxydationsmechanismen enthält, ist jedoch allzu fragmentarisch und vermag nicht, uns ein lückenloses Bild dieser wichtigen Episode der Geschichte der Chemie zu geben. Der Autor unterläßt es leider auch, klar zu unterscheiden zwischen geschichtlichem Gedankengut, das unverändert in den heute akzeptierten theoretischen Grundlagen noch enthalten ist, und offensichtlichen Irrmeinungen und Fehlschlüssen, die im Widerspruch zur modernen Theorie stehen. *S. Fallab*

Ist die Welthungersnot unvermeidlich? Von H. MOHLER. 131 Seiten. Verlag Haupt, Bern 1967. Kartoniert Fr. 11.80. – Die Erdbevölkerung wächst rascher als die Nahrungsmittelproduktion. Ein großer Teil der Menschheit leidet heute unter Mangel- oder Fehlernährung, und für die nächsten Jahre drohen in den Entwicklungsländern Hungerkatastrophen. Diese Feststellungen werden dem Leser dieser Schrift auf Grund eines umfangreichen Zahlenmaterials deutlich vor Augen geführt, und es wird auf die Gefahren hingewiesen, die sich aus dieser Situation auch für uns Bewohner der Wohlstandsgebiete ergeben können. Der Autor setzt den erschreckenden Tatsachen aber wichtige Ergebnisse der bisherigen Hilfsmaßnahmen und nützliche Vorschläge zur Bekämpfung des Hungerelends entgegen. Ein Literaturverzeichnis ermöglicht ein vertieftes Studium der einzelnen Probleme, die im Rahmen der Schrift nur summarisch aufgezeigt werden den können. Die Lektüre des Büchleins ist jedem verantwortungsbewußten Staatsbürger zu empfehlen. *Red.*

Introduction aux méthodes électrochimiques. Recueil de travaux des sessions de perfectionnement. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon. Coordinateur: J. ROBIN. 360 pages. Masson, Paris 1967. Broché 65 F. – L'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) organise périodiquement des cours de perfectionnement. Ceux de 1964 et 1965 avaient pour titre: les Méthodes d'Electroanalyse et les divers exposés présentés font l'objet de cet ouvrage. – Afin d'apporter plus d'homogénéité aux exposés dus à des auteurs différents, afin d'éviter des répétitions inutiles et trop de disparité dans la façon de présenter les chapitres de ce cours, un coordinateur a été désigné et il a bien fait son travail. – Cet ouvrage en effet est remarquable. Les exposés y sont clairs, bien illustrés, accompagnés d'exemples démonstratifs et particulièrement bien choisis. – Il comprend deux parties: la voltamétrie et la polarographie. – La première traite des réactions électro-chimiques et courbes intensité potentiel (J. BADOZ-LAMBLING), Déplacement de ces courbes (M. BRÉANT), Instrumentation en électrochimie, Titrage potentiométrique automatique (J. TACUSSEL), l'Electrochimie en solvants non aqueux (J. CAUQUIS) et dans les sels fondus (M. DELIA), Pile à combustible (O. BLOCH), Electrochimie et Corrosion (H. MAZILLE et G. MONNIER). – La deuxième partie comprend tous les divers aspects de la polarographie, y compris la polarographie oscillographique et à tension carrée. – Le livre se termine par un exposé sur la résonance paramagnétique électronique et les phénomènes électrochimiques. Il y a 13 ans, G. CHARLOT avait prévu l'importance que prendraient les courbes potentiel-courant. – La lecture de cet ouvrage montre qu'elles sont devenues la base indispensable de toute l'électroanalyse et rend l'enseignement de ces méthodes plus logique et plus facile. *D. Monnier*

Progress in Chemical Toxicology, Vol. 3. Herausgegeben von A. STOLMAN. XIV + 413 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 16.–. Der chemisch-toxikologische Analytiker muß in zwei Richtungen sehen. Einerseits darf er das exponentiell wachsende Spektrum an potentiellen Giftstoffen nicht aus den Augen verlieren, anderseits muß er sich ständig in neue instrumentalanalytische Methoden einarbeiten. Nur die Beherrschung der letzteren gestattet es ihm, seine jedes Jahr komplexere Aufgabe noch zu erfüllen. Fortschrittsberichte auf dem Gebiete der Chemischen Toxikologie, wie die von A. STOLMAN herausgegebene Reihe «Progress in Chemical Toxicology» oder die ursprünglich von F. LUNDQUIST und jetzt von A. CURRY redigierte Serie «Methods in Forensic Sciences», sind daher immer willkommen. – Der nun vorliegende dritte Band von A. STOLMAN beginnt mit einem Kapitel von R. N. HARGER und R. B. FORNEY über aliphatische Alkohole (60 S.), der sich hauptsächlich mit dem Äthanol befaßt. Wie schon der Vorläufer dieses Artikels im Band 1 der Serie enthält auch dieser Fortschrittsbericht einige Längen. Auf ihn folgen der erste Teil einer Übersicht von A. C. MAEHLY über den Nachweis flüchtiger toxischer Verbindungen (35 S.), in der hauptsächlich die halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffe berücksichtigt sind, sowie ein Kapitel von M. FELDSTEIN über die Kohlenmonoxyd-Bestimmung (20 S.). Besonders zu begrüßen ist die anschließende Einführung in die Verwendung der Gaschromatographie in der Toxikologie, verfaßt von M. W. ANDERS und G. J. MANNERING (100 S.), die nicht nur eine gute zusammenfassende Übersicht ergibt, sondern auch eine Reihe von nützlichen Arbeitsvorschriften enthält. L. A. DAL CORTIVO und Mitarbeiter referieren in 25 Seiten über Spektrographie und U. MUTSCHKE und O. PRIBILLA in 60 Seiten über die Bestimmung von Radionucliden in biologischem Material. Der Herausgeber selber zeichnet verantwortlich für den ersten Teil einer Übersicht über die kombinierte Wirkung von Pharmaka (60 S.), die leider erst in Band 4 ihren Abschluß finden soll. Eine tabellarische Zusammenfassung über die in menschlichen Organen nachgewiesenen Giftrückstände von C. J. REHLING (25 S.) beschließt den Band. Dieser letzte Beitrag enthält lediglich Zahlentafeln, ohne jede Angabe des methodischen Vorgehens und der äußeren Vergiftungsumstände und Folgen. Wir glauben nicht, daß solch isoliertem Zahlenmaterial eine Genauigkeit und Bedeutung zukommt, die seine Darstellung im vorliegenden Werk rechtfertigt. – Einige Kapitel des Bandes hätten wahrscheinlich etwas besser redigiert werden können. Ab und zu kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß zu schnell gearbeitet worden ist. Trotzdem sind wir überzeugt, daß sich die Anschaffung des Werkes für jeden chemisch-analytisch arbeitenden Toxikologen rechtfertigt. *H. Brandenberger*

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. – Die Verfasser, die beide Biochemie-Professoren an der University of California in Davis sind, haben ein kurzes und klares kleines Lehrbuch der Biochemie geschrieben. – Freilich steht bei einer solchen Aufgabe das Problem der Wahl des Stoffes im Vordergrund, und eine solche Wahl ist ja sehr subjektiv. Die Verfasser behandeln die Chemie biologischer Stoffe (112 Seiten), den Intermediärstoffwechsel der Kohlenhydrate, der Lipide, der Eiweißkörper und

der Nucleinsäuren sowie Atmungskette und oxidative Phosphorylierung (230 Seiten), Zitronensäure-Zyklus, Photosynthese, den N-Zyklus, Harnstoff-Synthese, Verdauung und Resorption sowie die biochemische Genetik und Steuerungsmechanismen (66 Seiten). In drei Appendices (40 Seiten) werden kurz einige Grundbegriffe (Puffer und *p*H; Grundbegriffe der organischen Chemie; biochemische Methoden) in Erinnerung gerufen. – Wie man sieht, wird das Hauptgewicht im Lehrbuch vor allem auf die «klassische» Biochemie gelegt. Dies finde ich nicht richtig, denn dadurch werden einige ebenso wichtige Teile der modernen Biochemie entweder einfach nicht behandelt (Cholesterin- und Terpen-Synthese, Membran-Permeabilität, Wirkungsmechanismus und Stoffwechsel von Hormonen; das Adrenalin und das Cortison werden nirgends erwähnt und dem Insulin ist ein Drittel einer Seite gewidmet) oder viel zu kurz behandelt (die oxidative Phosphorylierung, Entropie und Enthalpie usw.). Die erwähnte Begründung («This book is designed to introduce the subject of biochemistry to students in a one-semester course») scheint nicht stichhaltig, denn durch diese willkürliche Auswahl wird dem Studenten ausgerechnet der Zugang zu den lebendigsten Kapiteln der modernen Biochemie erschwert. Diese Kritik wird allerdings durch die Klarheit der meisten Kapitel wettgemacht. Dies erklärt denn auch den Erfolg dieses Lehrbuches, das schon in drei Sprachen übersetzt wurde und dessen 2. Auflage vor uns steht. *G. Semenza*

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 4: *Ablative Materials to Alkanolamines*. Edité par F. D. Snelle et C. L. Hilton. XIV + 650 pages. Interscience/Wiley, New York/London 1967. Gebunden 423 s, Subskriptionspreis 310 s. – Le 4e volume de ce dicitonnaire vient de paraître. Il est dû à la collaboration de treize spécialistes provenant la plupart de grandes industries américaines. – Les techniques générales et diverses méthodes industrielles ont été données dans les trois premiers volumes. C'est pourquoi on recommence à la lettre A et on va de «Ablative Materials» à «Alkaloids». – On y trouve évidemment beaucoup de renseignements et, pour montrer l'esprit dans lequel cet ouvrage a été conçu, nous allons examiner l'un des chapitres pris au hasard: Abrasives. – Les auteurs en donnent tout d'abord la définition et citent les chapitres du livre où il est aussi question d'abrasifs: matériel dentaire, agents de polissage... Puis on trouve un tableau des principaux abrasifs classés selon la dureté, dont l'échelle est donnée; viennent ensuite les abrasifs naturels et fabriqués. – Un important chapitre sur l'analyse des abrasifs montre l'importance qu'on donne à l'industrie au contrôle des matériaux. On y trouve entre autres l'analyse du Al_2O_3, tout d'abord les composés macro: la silice, le fer, puis les diverses impuretés (Ca, Mg, Zn, Na, Soufre, Cr, V et P). Il est fait appel aux méthodes les plus modernes et dans chaque cas, on donne un résumé du mode opératoire. On ne trouve malheureusement pas toujours la référence bibliographique qui s'y rapporte, bien qu'à la fin de chaque rubrique il y ait une liste soigneusement établie des références les plus importantes sur l'ensemble du sujet. Il n'est pas dit à quelle date la bibliographie a été arrêtée. – Evidemment il y a une certaine disproportion dans l'importance qui est donnée à chaque sujet. C'est ainsi que «alcool» comprend 124 pages et qu'«alcaloïde» ne comporte que 31 pages seulement. – La présentation est parfaite, les figures et schémas sont très soignés, pas de photographies d'appareils démodés. – En fait, c'est un ouvrage précieux et dans lequel on peut trouver très rapidement une foule de renseignements intéressants.
D. Monnier

The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds. Von M. H. Palmer. X + 462 Seiten. Verlag Arnold, London 1967. Gebunden 75 s. – Vor kurzem haben wir an dieser Stelle die Neuausgabe des Buches über Heterozyklen von Acheson besprochen. Bereits ist eine neue umfassende Darstellung über Struktur und Reaktionen der Heterozyklen erschienen. Sie stammt von M. H. Palmer, Dozent an der Universität Edinburgh. Besonderer Wert wird in diesem Werk auf die Betrachtung der Elektronenverteilung gelegt. Es dürfte kein Fachbuch über Heterozyklen geben, bei dem so viel Betonung auf der Herleitung der Reaktionsmechanismen von den Ladungsverhältnissen liegt, es dürfte hiezu freilich auch kein geeigneteres Objekt geben als gerade die Heterozyklen. Ob es freilich nützlich ist, in einem Lehrbuch über Heterozyklen die Naturstoffe (Alkaloide, Antibiotika, Purine, Porphyrine usw.) derart zu betonen, möchten wir bezweifeln. – Wir würden eine Zweiteilung des Buches bevorzugen, wobei der erste Teil im vorliegenden Rahmen nur die Lehre über die Heterozyklen enthalten würde, der zweite Teil aber dann Moral und Nutzanwendung, ist doch letztere naturgemäß viel mehr modischen und anwendungsbedingten Fluktuationen unterworfen. Zusammengefaßt aber: ein äußerst empfehlenswerte Buch. *A. Marxer*

Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals. Von P. N. Rylander. XII + 550 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 22.50. – Die Vielfalt der Hydrierungsmethoden mit Platinkatalysatoren ist schon in verschiedenen Monographien behandelt worden. Rylander fügt diesen Büchern ein auf den neuesten Stand gebrachtes Werk bei, indem die umfangreiche Literatur über dieses Thema klar und umfassend berücksichtigt wurde. Abgesehen von drei recht kurzen einleitenden Kapiteln, die sich mit den grundsätzlichen Aspekten befassen, liegt das Hauptgewicht des Buches auf der Besprechung von hydrierbaren funktionellen Gruppen organischer Verbindungen. Das Buch wird in Bibliotheken für organische Chemiker sich als nützlich erweisen. *H. Zollinger*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Process Analysis and Simulation. Deterministic Systems. Von D. M. Himmelblau und K. B. Bischoff. X + 348 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 155 s.

NMR *Data Tables for Organic Compounds*. Von F. A. Bovey. Vol. 1. VIII + 610 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 700 s.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7: *Fire-Redardancy to Isotopic Labeling*. Herausgegeben von H. F. Mark, N. G. Gaylord und N. M. Bikales. IX + 870 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

The Extreme Conditions of Temperature and Pressure in the Chemical Industry. Proceedings of the XVIIth International Congress «Chemistry Days 1966», Milan 1966. Herausgegeben von M. Simonetta. XVIII + 88 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 45 s.

Europium. Von S. P. Sinha. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band VIII. VIII + 164 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 39,–.

Les méthodes statistiques en pharmacie et en chimie. Von J. Philippe. Monographies de pharmacie, publié sous la direction de M. M. Janot. X + 378 Seiten. Verlag Masson, Paris 1967. Broschiert 80 F.

La nomenclature en chimie organique. Von N. Lozac'h. Monographies de chimie organique, Vol. VI. VI + 296 Seiten. Masson, Paris 1967. Gebunden 103 F.

Atomic and Nuclear Chemistry, Vol. 1: *Atomic Theory and Structure of the Atom*. Von T. A. H. Peacocke. XV + 144 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 15 s.

Dielectric Relaxation. Von Vera V. Daniel. XIV + 281 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 75 s.

*L'Industrie chimique des Pays de l'*ocde *1966–1967*. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economique, Paris 1968. 263 Seiten. Broschiert SF 27,–.

Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen. Von H. Moesta. VIII + 232 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,–.

Theoretische Metallkunde. Von U. Dehlinger. 2., neubearbeitete Auflage. VIII + 224 Seiten. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, von W. Köster, Band 13. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 38,–.

Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). Von C. W. Correnz unter Mitarbeit von J. Zemann und S. Koritnig. 2. Auflage. XII + 458 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,–.

Chemie in flüssigem Distickstoffietroxid und Schwefeldioxid. Von C. C. Addison, W. Karcher und H. Hecht. Chemie in nichtwässerigen ionisierenden Lösungsmitteln, herausgegeben von G. Jander, H. Spandau und C. C. Addison, Band III. XIV + 206 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig, und Pergamon Press, New York/London 1968. Gebunden DM 57,–.

Polyhedral Boranes. Von E. L. Muetterties und W. H. Knoth. VIII + 197 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 13.50.

Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. III. Herausgegeben von D. Fox, M. M. Labes und A. Weissberger. XIII + 520 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 187 s.

The Application of Plasmas to Chemical Processing. Herausgegeben von R. F. Baddour und R. S. Timmins. XVII + 206 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 115 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

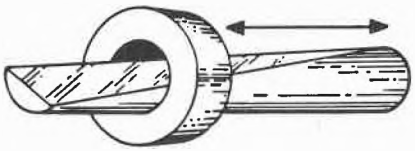
Brooks-Durchflußregler 8743 und 8943

Diese Durchflußmengenregler dienen zur kontinuierlichen Regelung kleinster Gasmengen und finden Verwendung in Gaschromatographen und anderen analytischen Geräten sowie in Durchflußmessern.

Sie ermöglichen neben der willkürlichen Mengeneinstellung eine automatische Konstanthaltung des eingestellten Durchflusses, falls sich der Druck hinter dem Regler, z. B. in der Kolonne des Gaschromatographen, ändert. Ein im Reglergehäuse eingebautes ELF-Präzisions-Nadelventil ist in Serie mit einem kugelförmigen, kleinen Ventil geschaltet. Dieses wird entsprechend der von der Membrane erfaßten Druckdifferenz zwischen Ein- und Austritt verstellt. Der typische Regelfehler des Gerätes liegt unterhalb 0,3% des Momentanwertes. Die geringen Abmessungen (38 mm × 38 mm × 32 mm), und die günstige Lage der Anschlüsse ermöglichen einen platzsparenden Einbau in andere Geräte. Gehäuse aus Aluminium oder rostfreiem Stahl, Membrane Buna-N oder Teflon. Maximaler Betriebsdruck 21 kp/cm².

Das Hauptmerkmal des eingebauten ELF-Nadelventiles 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 10 bis 150 Ncm³/min Luft bei $\Delta p = 0{,}7$ kp/cm².

Als interessante Sonderausführung sind die Geräte mit Digitaldrehknopf mit dreistelligem Zahlenfenster erhältlich. Lieferant: Bohny + Quain, Basel.



Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Avilonlichtgoldgelb G* ist eine grünstichige Goldgelb-Marke des Avilonlicht-Sortimentes. Der Farbstoff ist von besonderem Interesse für das Färben oder Bedrucken von texturierten Polyamid-6,6- oder -6-Materialien. Das Produkt ist mit den bestehenden Avilonlicht-Farbstoffen ohne Blockierung kombinierbar, zeigt bis in tiefste Töne ein gutes Aufbauvermögen und vermag eine materialbedingte Streifigkeit weitgehend zu decken. Ferner sind die sehr guten Licht- und guten Naßechtheiten sowie die saubere Reservierung der Cellulosefasern von Interesse.

® *Deorlinlichtblau RL flüssig* ist eine neue, sehr farbstarke Blaumarke unseres Sortimentes für Polyacrylnitrilfasern. Der Farbstoff dient als Trichromieelement in Kombinationen mit Deorlinlichtgelb 4 RL oder -gelb 7 GL und -rot 3 GL sowie als Basis für Königsblau-, Marineblau- oder Dunkelblautöne. Einsatzgebiet und Echtheitsniveau entsprechen dem Deorlinlicht-Standard. Hervorzuheben sind das gute Aufbauvermögen, die Ausgiebigkeit und die Wollreserve. Der Farbstoff liegt vorläufig erst in flüssiger Handelsform vor.

® *Lanasolrot G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine neue, außerordentlich brillante Rotmarke unseres Reaktiv-Sortimentes für die Wollfärberei und -druckerei. Der neue Farbstoff dient der Herstellung reinster Rotnuancen, vor allem auch in Kombination mit Lanasolscharlach 2 R. Lanasolrot G weist einen besonders hohen Fixiergrad und ein dem allgemeinen Lanasol-Standard entsprechendes, hohes Echtheitsniveau auf. Für den Druck ist die vorzügliche Auswaschbarkeit von Interesse.

® *Deorlinlicht- und Deorlin-Farbstoffe in flüssiger Handelsform*

Der steigenden Tendenz zur Rationalisierung und Automatisierung in Färberei und Druckerei zu genügen, wurden die Deorlinlicht- und Deorlin-Farbstoffe in der leicht handlichen, flüssigen Aufmachung geschaffen. Vorläufig stehen folgende Farbstoffe zur Verfügung:

® = Registrierte Marke.

Deorlinlichtgelb 7 GL flüssig 50%
Deorlinlichtrot 2 GL flüssig 50%
Deorlichtblau BL flüssig
Deorlinlichtblau RL flüssig
Deorlinbrillantgelb 5 GL flüssig
Deorlingelb 3 R flüssig
Deorlinbrillantrot R flüssig
Deorlinblau BR flüssig
Deorlinblau 5 G flüssig

Soweit keine andere Bezeichnung vorliegt, entsprechen die Flüssigmarken stärkemäßig dem jeweilig gleichen Farbstoff in Pulverform. Bei der flüssigen Handelsform der Deorlinlicht- und Deorlin-Farbstoffe ist ein Anteigen mit Essigsäure und nachfolgendes Verdünnen mit heißem Wasser nicht erforderlich; die Farbstoffe können direkt dem Färbebad zugegeben werden. Weitere Vorteile der flüssigen Handelsform sind: einfache Handhabung, sauberes rasches Dosieren; geeignet für automatische Dosierung; kein Stäuben; schaumarm; Kombinierbarkeit sowohl mit Flüssig- als auch mit Pulvermarken.

® *Deorlinlichtgelbbraun GC*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer kationischer Farbstoff für das Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern. Das Produkt eignet sich besonders zur Erzielung von Beigetönen sowie tiefen Braun- und Olivenuancen und wird für Oberbekleidungs- und Dekorationstextilien sowie Teppiche und Velours aus Hochbausch- und Stapelfasermaterialien eingesetzt. Die Lichtechtheit, auch in hellen Tönen, ist hoch; das sehr gute Aufbauvermögen sowie die vorzüglichen Dämpf- und Naßechtheiten sind weitere Merkmale des neuen Farbstoffs.

® *Deorlinlichtorange 2GL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine neue gelbstichige Orangemarke für das Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern. Die Haupteinsatzgebiete sind Hochbausch- und Stapelfaserartikel für Oberbekleidungs- und Dekorationstextilien sowie Teppich- oder Veloursmaterialien. Der Farbstoff wird vor allem zur Erzielung reiner Orangetöne eingesetzt und weist ein sehr gutes Aufbauvermögen, eine auch in hellen Tönen hohe Lichtechtheit und sehr gute Naß- und Dämpfechtheiten sowie eine gute Wollreserve auf

® *Deorlinlichtbordeaux 2 BL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer kationischer Farbstoff für Bordeauxnuancen, sowie als Abdunkelungskomponente bei Braun- oder Blautönen in Dekorations- und Oberbekleidungstextilien aus Polyacrylnitrilfasern. Hervorzuheben sind die auch für Einbadverfahren genügende Wollreserve, die sehr guten Naß- und Dämpfechtheiten sowie die auch in hellen Tönen oder Kombinationen hohe Lichtechtheit. Haupteinsatzgebiete sind Hochbausch- oder Stapelgarne mit hohen Echtheitsansprüchen.

® *Deorlinmarineblau 2RL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine neue rotstichige Marineblaumarke für das Färben von Polyacrylnitrilfasern in allen Verarbeitungsstadien. Der neue Farbstoff erzielt auf verschiedenen Fasernqualitäten tiefe Marineblautöne von guten Licht-, Naß- und Dämpfechtheiten. Besonders hervorzuheben ist die auch für Einbadverfahren genügende Wollreserve.

® *Deorlinlichtrot 3GL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine neue, sehr reine Rotmarke unserer Farbstoffe für Polyacrylnitrilfasern. Das Produkt besitzt ein vorzügliches Aufbauvermögen und eignet sich zum Färben oder Bedrucken von Oberbekleidungs- und Dekorationstextilien sowie Teppichmaterialien aus Hochbausch- oder Stapelfasergarnen. Deorlinlichtrot 3 GL bildet vor allem mit -gelb 7 GL und -blau RL eine ideale Trichromie-Kombination. Neben dem guten Aufbauvermögen sind auch die sehr guten Licht-, Naß- und Dämpfechtheiten sowie die Wollreserve von Interesse.

Trichromie-Färbeverfahren mit ® Deorlinlicht-Farbstoffen

Die Deorlinlicht-Farbstoffe zeichnen sich allgemein durch eine gute Kombinierbarkeit untereinander aus. Es sind jedoch einige Marken speziell für Trichromie-Kombinationen geeignet:

Kombination I: Deorlinlichtgelb 4 RL, Deorlinlichtrot 2 GL, Deorlinlichtblau 3 RL, für gedeckte Nuancen.

Kombination II: Deorlinlichtgelb 7 GL, Deorlinlichtrot 3 GL, Deorlinlichtblau RL, für brillante Nuancen.

Bei speziellen Nuancen ist ein Austausch von Deorlinlichtgelb 4 RL gegen -gelb 7 GL bzw. Deorlinlichtblau 3 RL gegen -blau RL möglich. Alle diese Kombinationen besitzen eine ausgezeichnete, auch den hohen Ansprüchen für Teppichmaterialien, Dekorationstextilien usw. genügende Lichtechtheit.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 5 1968 Pag. 213–260

4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7. und 8. September 1967 in Brunnen

Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet

Vernetzte Hochpolymere III

Lufttrocknende Harze auf der Basis von flüssigem *cis*-Polybutadien

Von Klaus Heidel und Walter Dittmann*

Forschungslaboratorien (Direktor: Prof. Dr. H. Hellmann) der Chemische Werke Hüls AG, 437 Marl (BRD)

Summary

The air drying of liquid *cis*-polybudatiene was investigated in comparison with the drying of liquid polybutadiens having predominantly *trans*- or vinyl-double bonds and of natural drying oils. The drying process was studied by infrared spectroscopy and by measuring the weight increase of films.

Liquid *cis*-polybutadiene showed in comparison with other oils a faster surface- and trough-drying.

Maleinized oils obtained by addition of maleic anhydride to liquid *cis*-polybutadiene are also characterized by their fast oxidative drying properties. Applications of maleinized oils for fast drying alkyd resins are discussed.

1. Einleitung

Der Hauptbestandteil lufttrocknender Öllacke oder ölmodifizierter Alkydharze sind natürliche ungesättigte Öle, wie Leinöl, Sojaöl, Tallöl, Rizinenöl oder Holzöl bzw. die in ihnen enthaltenden Fettsäuren. Die Trocknung der Lacke unter Bildung unlöslicher, vernetzter Filme wird bekanntlich durch Autoxydation von durch Doppelbindungen aktivierten Methylengruppen eingeleitet. Die Eigenschaften natürlicher Öle können je nach Herkunft, Zusammensetzung und Nachbehandlung stark schwanken. Ein typisches Beispiel sind die unterschiedlichen Holzölqualitäten. Weitere Nachteile sind die langsame Durchhärtung dicker Filme und die Änderung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften bei der Alterung. Man hat daher versucht, natürliche trocknende Öle bzw. ungesättigte Fettsäuren durch chemisch einheitliche, autoxydativ trocknende Komponenten mit aktivierten Methylengruppen zu ersetzen. In Frage kommen Derivate des Cyclohexans, wie Tetrahydrophthalsäure, ferner Polyäthylenglykole oder Allyläther[1]. Alkydharze auf der Basis von Tetrahydrophthalsäure oder Polyäthylenglykolen sind jedoch nur dann lufttrocknend, wenn sie zusätzlich ungesättigte Carbonsäuren mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen, z.B. Malein- oder Fumarsäure, enthalten. Allyläthersysteme, wie Allyläther von Polyolen, oder mit Allyläthern modifizierte Alkydharze trocknen zwar langsamer als Leinöl, härten aber schneller durch und ergeben einen geringeren Verlust an flüchtigen Verbindungen. Allerdings ist die Witterungsbeständigkeit schlecht[1,2].

Eine aussichtsreiche Möglichkeit, lufttrocknende Anstrichsysteme mit verbesserten Filmeigenschaften herzustellen, besteht darin, natürliche Öle ganz oder teilweise durch synthetische ungesättigte Polymeröle auszutauschen. Diese zeigen eine hellere Farbe und bessere Reinheit, eine gleichmäßige, reproduzierbare Zusammensetzung sowie eine optimale Hydrolysenbeständigkeit, da verseifbare Estergruppen fehlen.

Im folgenden soll der Einfluß der Struktur von ungesättigten Polymerölen auf die oxydative Filmbildung, ferner die Addition von Maleinsäureanhydrid an Polymeröle mit überwiegend *cis*-Doppelbindungen sowie die Herstellung und die Eigenschaften von Alkydharzen aus derartigen Addukten behandelt werden.

2. Struktur der verwendeten Polymeröle

Zur Herstellung ungesättigter Polymeröle eignet sich besonders die Polymerisation von Butadien. Diese kann unter bestimmten Bedingungen so gelenkt werden, daß

* Vorgetragen von Dr. K. Heidel beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

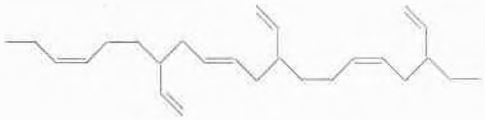
[1] L. Valentine, R.A. Brett und L.A. O'Neill, *Farbe u. Lack 72* (1966) 835.

[2] L.A. O'Neill und R.A. Brett, *Paint Manufacture 35* (1965) 61.

niedermolekulare, flüssige Polybutadiene entstehen. Die Polymeröle können Anteile aller drei Doppelbindungen, nämlich *cis*-, *trans*- und Vinyl-Doppelbindungen, enthalten. Je nach der Polymerisationsart[3–9] überwiegt eine der drei Doppelbindungsarten.

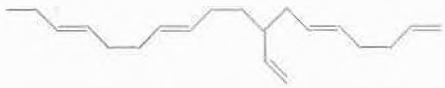
Es wurden folgende Polymeröle verwendet:

a) Ein durch anionische Polymerisation in Gegenwart von Natrium[3, 4, 5] hergestelltes flüssiges Polybutadien, das neben *cis*- und *trans*-Doppelbindungen überwiegend *Vinyl*-Doppelbindungen enthält («Vinylpolybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	418
Struktur: Vinyl-Doppelbindungen	44%
cis-Doppelbindungen	39%
trans-Doppelbindungen	17%
Viskosität [cP/50°]	290
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	1270

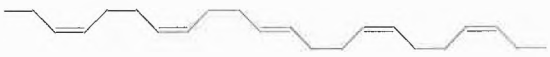
b) Ein durch kationische Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluoridätherat[6, 7] hergestelltes Polybutadien mit überwiegend *trans*-Doppelbindungen («*trans*-Polybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	383
Struktur: *trans*-Doppelbindungen	80%
Vinyl-Doppelbindungen	20%
Viskosität [cP/50°]	2000
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	630

Dieses Öl zeigt eine hohe Viskosität bei niedrigem Molekulargewicht.

c) Ein durch Ziegler-Polymerisation hergestelltes flüssiges Polybutadien mit überwiegend *cis*-Doppelbindungen («*cis*-Polybutadien»):



Jodzahl [g Jod/100 g]	454
Struktur: *cis*-Doppelbindungen	78%
trans-Doppelbindungen	21%
Vinyl-Doppelbindungen	1%
Viskosität [cP/50°]	226
Molekulargewicht (Dampfdruckosmose)	1630

[3] DAS 1037134 vom 2. Juli 1955 (Esso Research); Erfinder nicht genannt.

[4] DAS 1123477 vom 13. Mai 1954 (Esso Research); Erfinder nicht genannt.

[5] I. A. ELDIB, *Petr. Refiner 42* (1963) Nr. 5, S. 187, und Nr. 7, S. 165.

[6] US-Pat. 2708639 vom 20. März 1952; Du Pont; Erfinder: H. C. MILLER.

[7] US-Pat. 2777890 vom 15. Juni 1953; Du Pont; Erfinder: C. K. IKEDA.

Als Polymerisationsinitiatoren wurden Äthylaluminiumsesquichlorid zusammen mit löslichen Nickelverbindungen verwendet[8, 9].

Zum Vergleich wurden folgende natürliche Öle herangezogen: Lackleinöl (Jodzahl 190), Leinölstandöl (Jodzahl 120) sowie Holzöl (Jodzahl 159; Hydrierjodzahl 200), dessen Hauptbestandteil die drei konjugierte Doppelbindungen in *cis-trans-trans*-Stellung enthaltende Eläostearinsäure ist.

Das flüssige *cis*-Polybutadien unterscheidet sich vom Lackleinöl durch ein etwa doppelt so hohes Molekulargewicht (1630 gegenüber 880) und einen 2,4fach höheren Gehalt an isolierten Doppelbindungen. Berücksichtigt man jedoch nur die *cis*-Doppelbindungen, so ist das *cis*-Polybutadien etwa doppelt so stark ungesättigt.

3. Einfluß der Struktur der Polymeröle auf die Trocknung

Bisher sind lediglich Untersuchungen über den Einfluß der Struktur von natürlichen Ölen, nicht jedoch von flüssigen Polybutadienen auf die autoxydative Trocknung bei Raumtemperatur bekannt: Nach I. P. HELME[10] u. a. verläuft die Autoxydation von Linolensäuremethylestern mit isolierten *cis*- oder *trans*-Doppelbindungen gleich schnell; im UV-Licht trocknen die *trans*-Isomeren jedoch schneller. A. E. RHEINECK[11] u. a. fanden hinsichtlich der Trocknung von isomerisiertem Saffloröl mit konjugierten *trans-trans*- oder *cis-trans*-Doppelbindungen keinen Unterschied. Ein Zusatz von «Isolenölen» mit *cis*-Doppelbindungen zu «Konjuenölen» ergab jedoch eine beträchtliche Verkürzung der Trocknungszeiten, die auf eine schnellere Sauerstoffaufnahme und Peroxidbildung zurückgeführt wurde. C. G. SCHWARZER[12] untersuchte den Einfluß der Struktur von flüssigen Polybutadienen mit überwiegend *trans*- oder Vinyl-Doppelbindungen auf die Filmhärtung bei 204 °C, wobei das Vinylpolybutadien schneller als das 1,4-*trans*-Isomere vernetzte. Bei Raumtemperatur wurde selbst in Gegenwart von Metallsikkativen keine genügend schnelle Trocknung gefunden. Ferner wurde die thermische Oxydation von natürlichem und synthetischem Kautschuk sowie von Modellolefinen untersucht[13]. Hieraus sind jedoch keine Rückschlüsse auf den Einfluß der Struktur von flüssigen Polybutadienen auf die Trocknungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur möglich.

[8] DAS 1186631 vom 4. April 1962; Chemische Werke Hüls; Erfinder: B. SCHLEIMER und H. WEBER.

[9] DAS 1241119 vom 9. Juli 1964; Chemische Werke Hüls; Erfinder: B. SCHLEIMER.

[10] I. P. HELME, J. MOLINES, G. BOSHARD und C. LORIN, *Rev. Franç. Corps Gras 6* (1959) 609.

[11] A. E. RHEINECK und D. A. ZIMMERMANN, *Paint, Oil & Colour J. 26* (1964) 146.

[12] C. A. SCHWARZER, *Off. Digest 36* (1965) 138.

[13] W. O. LUNDBERG, *Autoxydation and Antioxydants*, John Wiley, 1962, Vol. II, S. 857.

3.1 *Messung der Trocknung und der damit verbundenen Gewichtszunahme*

Wir untersuchten die Trocknung der genannten synthetischen und natürlichen Öle bei Raumtemperatur. Es wurden die Staubtrocknungszeiten nach der Sandstreumethode (Trockenstufe 1 nach DIN 53150 im Normklima 20/65 DIN 50014) an 30 μ dicken Filmen sowie die Gewichtszunahme im Verlauf von 1000 Stunden an auf feinen Glasseidengeweben aufgebrachten Filmen von etwa 10 μ Stärke gemessen.

3.1.1 *Trocknung ohne Sikkativierung*

Die Gewichtszunahme setzte am schnellsten beim *cis*-Polybutadien ein. Der Film war nach 100 Stunden – bei einer Gewichtszunahme von 17% – staubtrocken und nach etwa 150 Stunden vollständig ohne Runzelbildung durchgetrocknet. Im Verlauf von weiteren 900 Stunden nahm das Filmgewicht noch um etwa 3% stetig weiter zu.

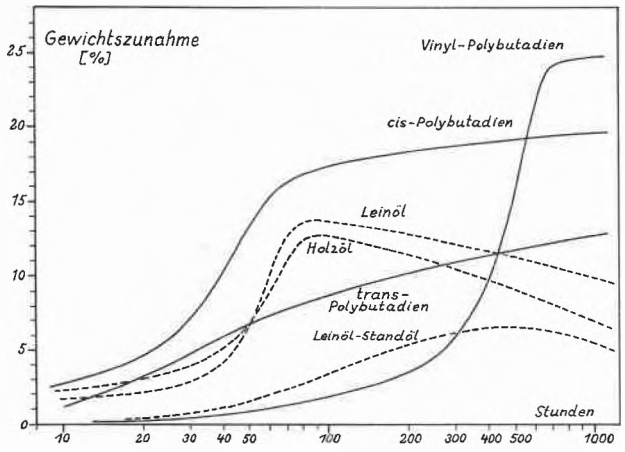


Abb. 1. Gewichtszunahme nicht sikkativierter Filme

Beim Lein- und Holzöl setzte die Gewichtszunahme später ein, verlief aber dann bis zu einem Maximum von 12 bis 13% gleich schnell wie beim *cis*-Polybutadien. Während der 900stündigen Alterung nahm das Filmgewicht durch Verlust flüchtiger Oxydationsprodukte wieder ab. Holzöl war nach 80 Stunden – wobei sich der bekannte Eisblumeneffekt zeigte –, Leinöl dagegen erst nach 700 Stunden staubtrocken.

Trans-Polybutadien war nach 150 Stunden staubtrokken, wobei die Luftsauerstoffaufnahme nur halb so hoch wie beim *cis*-Polybutadien war. Das Vinyl-Polybutadien trocknete am langsamsten (700 Stunden). Es wies jedoch mit 24% die stärkste Gewichtszunahme auf.

3.1.2 *Trocknung sikkativierter Filme*

Eine Sikkativierung mit 0,02% Kobalt (als Oktoat) beschleunigte die Trocknung erheblich. Gegenüber den nicht sikkativierten Filmen wurde bei der Trocknung

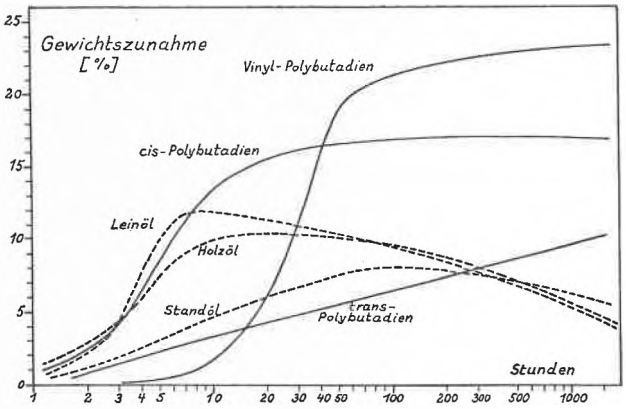


Abb. 2. Gewichtszunahme sikkativierter Filme (0,02% Kobalt)

schneller, aber weniger Luftsauerstoff aufgenommen. Der Kurvenverlauf war jedoch dem der nicht sikkativierten Proben sehr ähnlich.

Das flüssige *cis*-Polybutadien (Staub- bzw. Durchtrocknungszeiten: 10 bzw. 20 Stunden) nahm zu Beginn der Trocknung gleich schnell Luftsauerstoff auf wie Holz- und Leinöl (Trocknungszeiten 8 bzw. > 45 Stunden). Die Gewichtszunahme lag jedoch auch hier deutlich höher. Im Verlauf 1000stündiger Alterung blieb das Filmgewicht beim *cis*-Polybutadien, das zum Zeitpunkt der Durchtrocknung einen Niveauwert erreichte, konstant. Demgegenüber durchlief die Gewichtszunahme beim Lein- und Holzöl ein Maximum. *trans*-Polybutadien trocknete langsamer (Staub- bzw. Durchtrocknungszeiten 19 bzw. 40 Stunden) als *cis*-Polybutadien, jedoch schneller als Vinylpolybutadien, das zum Zeitpunkt der Staubtrocknung (45 Stunden) eine starke Gewichtszunahme aufwies. Nach Beendigung der 1000stündigen Trocknungs- und Alterungszeit im Tageslicht zeigten die Polymeröle keine Vergilbung. Demgegenüber waren Lein- und Holzöl gelb, Leinölstandöl schwach gelblich verfärbt.

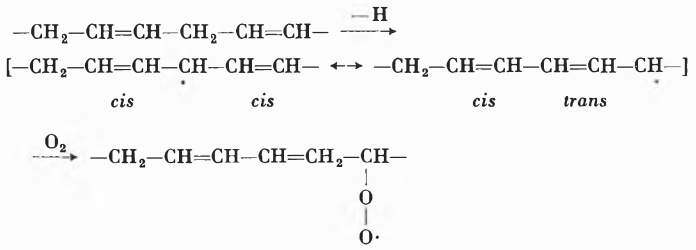
3.2 *IR-spektroskopische Untersuchungen der Trocknung*

Es wurden die IR-Spektren der genannten synthetischen und natürlichen Öle, die mit 0,02% Kobalt als Oktoat sikkativiert und als 50 μ starker Film auf NaCl-Kristalle aufgezogen waren, über einen Zeitraum von 1000 Stunden gemessen. Bei ihrer Auswertung wurden die Extinktionen der Absorptionsbanden folgender Gruppen

Hydroxyl	bei 3,0 μ
Carbonyl	bei 5,8 μ
cis-Doppelbindungen	bei 13,6 μ
trans-Doppelbindungen	bei 10,35 μ
Vinyl-Doppelbindungen	bei 11,0 μ

ausgemessen und auf die Extinktionen der Absorptionsbanden der –CH-Gruppen (3,4 μ) bezogen, um Schwankungen der Schichtstärke zu eliminieren.

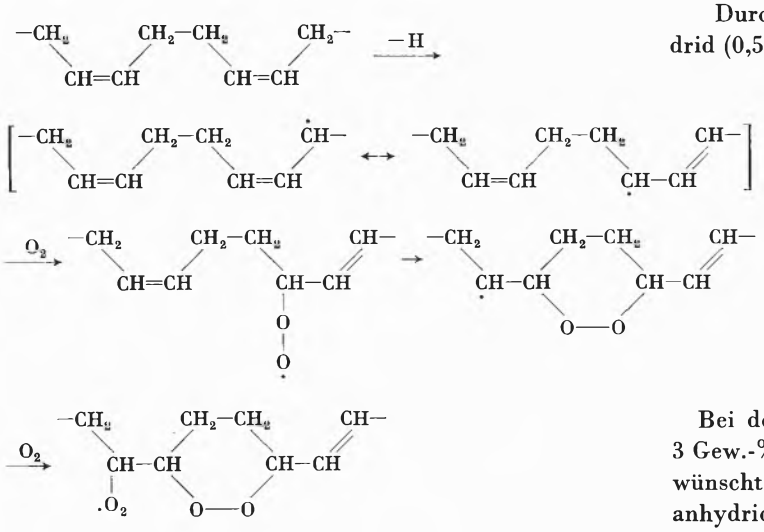
Beim Leinöl blieb in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen[14,15] die Anzahl der Doppelbindungen im Anfangsstadium der Trocknung konstant. Im Verlauf einer Trocknungszeit von 20 Stunden verringerte sich zwar der Anteil an *cis*-Doppelbindungen um etwa 60%. In gleichem Maße entstanden jedoch *trans*-Doppelbindungen in Konjugation zu *cis*-Doppelbindungen:



Das konjugierte System nahm im Verlauf der Durchtrocknung ein weiteres Sauerstoffmolekül unter Bildung von Ringperoxiden entsprechend der Trocknung von Holzöl auf.

Die Bildung konjugierter Systeme wurde bei flüssigen Polybutadienen, deren Doppelbindungen durch zwei Methylgruppen voneinander getrennt sind, nicht beobachtet:

Beim *cis*-Polybutadien verringerte sich der Anteil an *cis*-Doppelbindungen im Verlauf von 20 Stunden zwar auch um 60%. Im Gegensatz zum Leinöl nahm jedoch der Anteil an *trans*-Doppelbindungen langsam stetig ab, und zwar im Verlauf von 20 Stunden um 35%. Flüssiges *cis*-Polybutadien trocknet also nicht nur nach dem α-Methylen-Schema, sondern auch durch Angriff des Luftsauerstoffs auf die Doppelbindungen. Für das Anfangsstadium der Trocknung wird daher in Übereinstimmung mit der Oxydation am Polyisopren[16] folgender Mechanismus vorgeschlagen:



[14] P. Nylen und E. Sunderland, *Modern Surface Coatings*, John Wiley, New York 1965, S. 119.

[15] A. E. Rheineck, R. H. Peterson und G. M. Sastry, acs *Div. Org. Coat & Plast. 26* (1966) 31.

[16] E. M. Bevilacqua, *Rubber Age 80* (1956) 271.

Beim *trans*-Polybutadien nahm der Anteil an *trans*-Doppelbindungen – wie im *cis*-Polybutadien – im Verlauf von 20 Stunden langsam um 35% ab. Im gleichen Zeitraum verringerte sich der Anteil an Vinyl-Doppelbindungen im Vinylpolybutadien nur um 14%; Hydroxyl- und Carbonylgruppen wurden nicht gebildet. Während der starken Gewichtszunahme bei der Trocknung (vgl. Abb. 2) im Verlauf von 20 bis 100 Stunden sank der Anteil an Vinylgruppen jedoch sprunghaft um 60% infolge oxydativer Härtung.

4. Verwendung von flüssigem *cis*-Polybutadien

Flüssiges *cis*-Polybutadien eignet sich auf Grund der schnellen Oberflächen- und Tiefentrocknung als lufttrocknendes Bindemittel mit guter Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Es kann vorteilhaft zusammen mit Leinöl – im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bis 1 : 1 – verwendet werden. Bereits ein Zusatz von 20% verbessert den Glanz sowie die Trocknung und verringert die Neigung zur Runzelbildung. Flüssiges *cis*-Polybutadien kann ferner anstelle von Holzöl mit Leinöl zu schnelltrocknenden Standölen verkocht werden. Ein Zusatz von 20% läßt die Viskosität doppelt so schnell ansteigen und verkürzt die Trockenzeit um mehr als 50%.

5. Addukte aus flüssigem *cis*-Polybutadien und Maleinsäureanhydrid

Aus der Vielzahl chemischer Modifizierungsmöglichkeiten des flüssigen *cis*-Polybutadiens soll die Addition von Maleinsäureanhydrid und die Herstellung von Alkydharzen aus den Addukten herausgegriffen werden.

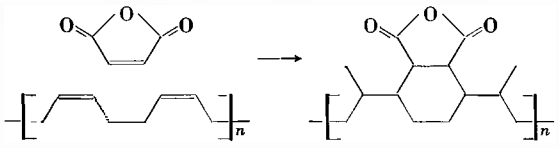
5.1 *Herstellung der Addukte*

Durch Addition kleiner Mengen Maleinsäureanhydrid (0,5 bis 1%) wird die Haftfestigkeit von Lackfilmen deutlich verbessert. Die Umsetzung, die bei 180°/30 min quantitativ verläuft, ist eine En-Synthese; es entstehen Alkenyl-bernsteinsäureanhydride.

Um derartige Addukte als Polycarbonsäuren zu Alkydharzen verestern zu können, sollte ein *cis*-Polybutadien-Molekül im Mittel mindestens eine Maleinsäuregruppe enthalten. Hierfür ist die Addition größerer Mengen (mindestens 6 Gew.-%) erforderlich.

Bei der Anlagerung von größeren Mengen als etwa 3 Gew.-% tritt jedoch vorzeitige Gelierung ein: In unerwünschter Nebenreaktion kopolymerisiert Maleinsäureanhydrid mit den Doppelbindungen des *cis*-Polybutadiens unter Vernetzung, möglicherweise durch intermolekulare Cyclopolymerisation[17].

[17] K. Meyersen und I. Y. C. Wang, *J. Polymer Sci. A-1* (1967) 1845.



Die vorzeitige Gelierung kann durch den Zusatz geringer Mengen Kupfersalze unterdrückt werden[18]. Beispielsweise Kupfernaphthenat ist gegenüber anderen Inhibitoren wie Hydrochinon oder Chinonen wesentlich wirksamer, so daß die Addition von über 50% Maleinsäureanhydrid möglich ist. Außerdem stören Kupfersalze in geringen Mengen die Trocknung nicht.

Die Addukte mit 5 bis 20% Maleinsäureanhydrid sind gelbliche Öle, die Addukte mit 20 bis 50% Maleinsäureanhydrid harzartige bis feste, jedoch lösliche Stoffe.

Bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid, die vergleichsweise doppelt so schnell wie bei Leinöl erfolgt, verschwinden auf 1 Mol Maleinsäureanhydrid 1 bis 1,5 Doppelbindungen. Neben einer En-Reaktion, bei der keine Doppelbindungen verlorengehen, treten weitere, noch ungeklärte Nebenreaktionen, möglicherweise intramolekulare Zyklisierungen, ein.

5.2 *Trocknung der Addukte*

In gleicher Weise wie bei den Polymerölen (3.1) wurden die Staubtrocknungszeiten sowie die Gewichtszunahme bei der Trocknung gemessen.

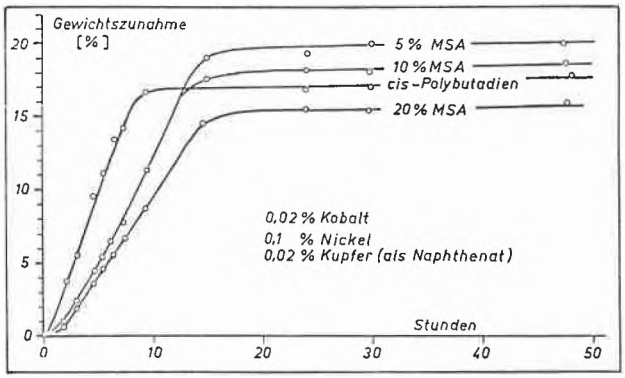


Abb. 3. Gewichtszunahme sikkativierter Filme von Maleinsäureanhydrid (MSA)-Addukten

Die Addukte nehmen langsamer, schließlich jedoch mehr Luftsauerstoff als *cis*-Polybutadien auf. Hiermit in Einklang steht eine Verlängerung der Trocknungszeiten von 10 Stunden (*cis*-Polybutadien) auf 19 Stunden bei Addukten mit 5 und 10% Maleinsäureanhydrid. Die Addukte mit mehr als 20% Maleinsäureanhydrid hingegen trocknen schneller (in 3 bis 4 Stunden) als reines *cis*-Polybutadien. Sie trocknen also nicht nur oxydativ.

[18] DBP 1219684 vom 20. Februar 1965; Chemische Werke Hüls; Erfinder: K. HEIDEL und W. DITTMANN.

5.3 *IR-spektroskopische Untersuchung der Trocknung*

Durch IR-spektroskopische Messungen zeigte sich, daß bei der oxydativen Trocknung der Addukte langsamer Hydroperoxide entstehen als beim *cis*-Polybutadien, und zwar um so langsamer, je höher der Gehalt an Maleinsäureanhydrid ist.

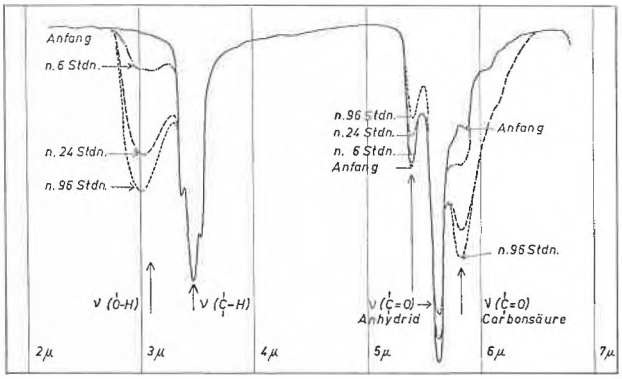


Abb. 4. IR-Spektren eines *cis*-Polybutadien-Adduktes mit 20% Maleinsäureanhydrid

Abb. 4 zeigt die übereinandergelegten IR-Spektren, von Filmen aus einem 20prozentigen Addukt nach verschieden langen Trocknungszeiten. Es ist deutlich die Zunahme der Extinktionen der Absorptionsbanden von Hydroxylgruppen als Maß für den Gehalt an Hydroperoxiden mit steigender Trocknungszeit zu erkennen. (Die Zunahme erfolgt jedoch wesentlich langsamer als beim *cis*-Polybutadien.) Darüber hinaus ist zu ersehen, daß unmittelbar nach Beginn der Trocknung der Gehalt an Säureanhydridgruppen abnimmt und der Anteil an freien Carboxylgruppen zunimmt. Aufgrund dieser Befunde ist also anzunehmen, daß Hydroperoxide bereits bei Raumtemperatur durch die Säureanhydridgruppen unter Bildung der Halbester von Persäuren verbraucht werden. Sie entfallen damit teilweise als Initiatoren für die oxydative Trocknung unter milden Bedingungen.

Dieser Sachverhalt erklärt die langsamere Trocknung der Addukte mit 5 und 10% Maleinsäureanhydrid.

Beim Addukt mit 20% Maleinsäureanhydrid wird dieser Nachteil dadurch überkompensiert, daß einerseits die Filme nicht nur oxydativ, sondern auch physikalisch trocknen und daß andererseits durch die Veresterung der Hydroperoxide eine zusätzliche Vernetzung erzielt wird. Nach 50stündiger Trocknungszeit hatten sich beispielsweise 33% des Anhydrids in Halbperestergruppen umgesetzt.

5.4 *Härtemessung an Addukten*

Die Trocknung der Addukte infolge oxydativer und physikalischer Härtung sowie durch Veresterung der Hydroperoxide geht auch aus Härtemessungen (Pendelhärte nach KÖNIG) an 50 μ dicken Filmen hervor:

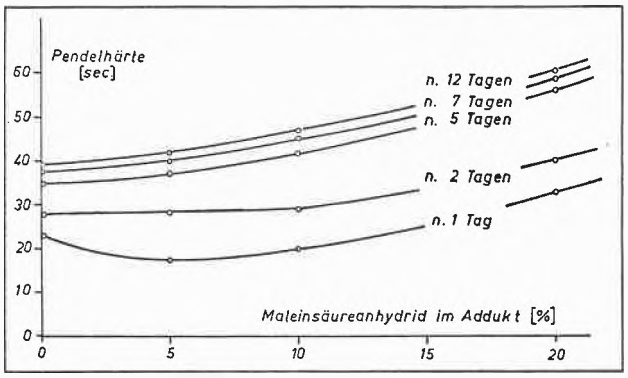


Abb. 5. Einfluß des Gehalts an Maleinsäureanhydrid auf die Filmhärte von Addukten

Mit steigendem Gehalt an Maleinsäureanhydrid in den Addukten durchläuft die Filmhärte wegen der gestörten oxydativen Trocknung ein Minimum. Beim 20prozentigen Addukt kommt die bessere physikalische Trocknung sowie die Vernetzung durch Veresterung der Hydroperoxide zum Tragen und verbessert die Härte. Bei mehrtägiger Alterung härten die Filme durch Autoxydation und Veresterung nach.

Schließlich ergibt sich ein etwa linearer Anstieg der Härte mit zunahmendem Maleinsäureanhydrid-Gehalt. Anwendungstechnisch ist wesentlich, daß das Addukt mit 20% Maleinsäureanhydrid auch in sehr dicken Filmen von 500 μ Schichtstärke mit glatter, glänzender Oberfläche ohne Runzelbildung durchhärtet.

6. Herstellung von Alkydharzen aus Addukten

Die Maleinsäureanhydrid-Addukte des flüssigen *cis*-Polybutadiens können nun durch Veresterung ihrer Carboxylgruppen in Alkydharze eingebaut werden:

Wir haben in lufttrocknenden Alkydharzen mit Ölgehalten von 40 bis 70% (mittel- bis langölige Alkydharze) die natürlichen Fettsäuren teilweise durch Addukte ersetzt.

Ein typisches lufttrocknendes Langölalkydharz besteht z. B. aus 60% Leinöl, 27,2% Phthalsäureanhydrid und 12,8% Glycerin. Es wurden 10, 25 und 50% des Leinölanteils durch ein 8prozentiges Maleinsäureanhydrid-Addukt ausgetauscht. Zur Regulierung der Funktionalität wurde Glycerin sukzessive durch ein Diol (1,2-Propandiol) ersetzt. Die Viskosität der Harze wurde daher nicht erhöht. Der Einbau des Maleinatöls führte zu wesentlichen anwendungstechnischen Vorteilen. Insbesondere wurde die Trocknung erheblich verbessert: Die Zeiten bis zur Staubtrocknung und auch bis zur vollständigen Durchhärtung wurden nahezu um das Doppelte verkürzt. Die Filme trockneten ferner gegenüber dem Vergleichsharz mit völlig glatter, runzelfreier Oberfläche und mit besserem Glanz.

Mit diesen Beispielen sind die Möglichkeiten, Alkydharze zu modifizieren, nicht erschöpft. Es ist z. B. möglich, nur 10% Leinöl durch ein Addukt auszutauschen, aber dessen Gehalt an Maleinsäureanhydrid zu erhöhen. Dadurch wird die Durchtrocknung bereits beträchtlich verbessert.

Tauscht man schließlich an einem langöligen Alkydharz mit hohem Ölgehalt von 77% die Hälfte Leinöl durch ein 10prozentiges Addukt aus, dann erhält man niedrigviskose Harze, die man bei ihrer Anwendung nicht oder nur wenig verdünnen muß und die trotzdem besonders schnell trocknen.

7. Schluß

Die Untersuchungen zeigen, daß flüssiges *cis*-Polybutadien als solches oder in modifizierter Fom, allein oder zusammen mit natürlichen trocknenden Ölen, als lufttrocknendes Bindemittel eingesetzt werden kann. Hierdurch wird ein wesentlicher Nachteil von Lackharzen aus natürlichen Ölen, die langsame Oberflächen- und Tiefentrocknung der Lackfilme, behoben. Ferner wird der Verlauf, der Glanz sowie die Chemikalienbeständigkeit wesentlich verbessert.

Austausch von Leinöl durch Addukt (%)	Maleinsäureanhydrid im Addukt (%)	Zusammensetzung (%) der Alkydharze				Oberflächen-/Tiefentrocknung	
		Phthalsäure-anhydrid	Glycerin	Propandiol	Gesamt-ölgehalt	Stunden	Stunden
–	–	27,2	12,8		60,0	20	30
10		27,0	11,7	1,5	59,8	15	24–30
25	8	26,5	9,7	4,5	59,3	12	17
50		25,2	6,5	7,5	58,8	10	17
	10					14	30
10	20	27,0	11,7	1,5	59,8	12	22
	30					12	12
50	10	13,4	5	4	77,6	12	12

Abb. 6. Trocknung von *cis*-Polybutadien enthaltenden Alkydharzen

Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition*

Von A. Renner und F. Widmer

Kunststoffdepartement der CIBA AG, Basel

Summary

The known types of the Diels-Alder polyaddition reaction which lead to linear polymers are discussed. A correlation is established between these reactions and the crosslinking of unsaturated polyesters and of polybutadiene by the addition of oligomer biscyclopentadienyl compounds. A number of biscyclopentadienyl oligomers with a latent diene reactivity is described.

During heat cure of oligo-bis-dienes these compounds also serve as dienophiles. For the polymeric structure of the macromolecular network a structure analogous to polycyclopentadiene, but crosslinked with bivalent radicals R is assumed. Since this type of heat cure proceeds without the aid of polar groups, molding and heat cure lead to tough and flexible synthetic resins, which excel by low dielectric losses and by a low dielectric constant.

Low polarity bis-dienes with perchlorinated aromatic bridge radicals at elevated temperatures are much more stable than chlorine-free bis-dienes against oxidation and are self-extinguishing. Laminates reinforced with glass fibres, which contain these resins as bonding material are well suited as base plates for printed circuits.

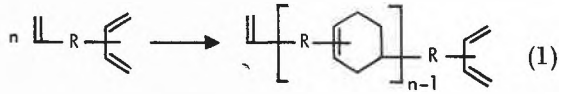
1. Definition und Einleitung

Unter der Diels-Alder-Polyaddition wird eine Polyadditionsreaktion verstanden, deren Kettenstart- und Wachstumsschritt die cyclisierende Addition eines Dienophils an eine konjugierte Doppelbindung ist. Dieser Reaktionsablauf ist bereits auf verschiedene Arten verwirklicht worden, und es wurde schon eine stattliche Anzahl von Diels-Alder-Polymeren sehr verschiedener Konstitution dargestellt. Es lohnt sich daher, auf die verschiedenen Reaktionsmechanismen der Diels-Alder-Polyaddition einzugehen, bevor diese als Vernetzungsreaktion besprochen wird. Es ist nicht beabsichtigt, hier einen vollständigen Überblick über die bis heute dargestellten Diels-Alder-Polymeren zu geben; solche Überblicke wurden bereits an anderen Stellen veröffentlicht[1, 2, 3]. Er ist auch zum Verständnis des vorliegenden Problems nicht unbedingt nötig.

2. Systematik der «Diels-Alder-Polyaddition»

Im Prinzip könnte diese Polyreaktion entweder

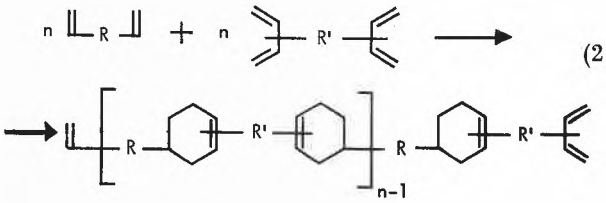
2.1 in der Art einer Homopolymerisation von Verbindungen, die neben einem Paar konjugierter Doppelbindungen eine dienophile Gruppe aufweisen, gemäß



(1)

verwirklicht werden, oder

2.2 in der Art einer Copolymerisation von Bisdienophilen mit Bisdienen nach

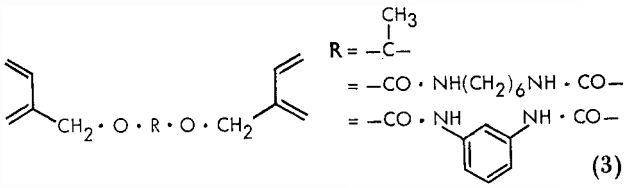


(2)

Eine «Diels-Alder-Homopolyaddition» gemäß (1) ist bis jetzt noch nicht bekanntgeworden. Möglicherweise ist es noch nicht gelungen, Monomere mit genügend differenzierter Dien- bzw. Dienophil-Reaktivität herzustellen. Die Copolyaddition gemäß (2) ist bereits auf zahlreiche verschiedene Arten realisiert worden (siehe z. B.[1, 2, 3]).

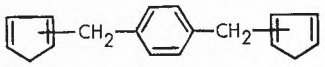
Als Bisdiene dienten beispielsweise

2.2.1 Bisbutadienylverbindungen[2], wie



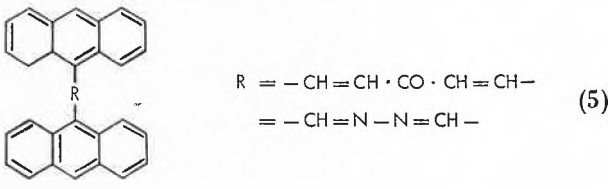
(3)

2.2.2 Biscyclopentadienylverbindungen[4], z. B.



(4)

2.2.3 Bis-Anthrenylverbindungen[5]



(5)

Deren Copolyaddition mit Bisdienophilen, wie *p*-Benzochinon und vor allem Bismaleinimiden,

* Vorgetragen vom erstgenannten Autor auf dem 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

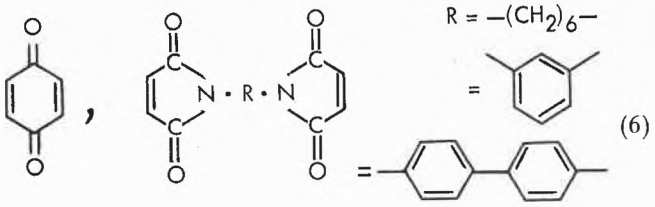
[1] J. K. Stille, *Fortschr. Hochpolymer Forsch. 3* (1961) 48–58.

[2] W. J. Bailey, J. P. Economy und M. E. Hermes, Polymers, IV: Polymeric Diels-Alder Reactions, *J. Org. Chem. 27* (1962) 3295–9.

[3] Yuji Minoura, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 22* (1964) 11–9.

[4] U.S. Pat. 2726232 vom 6. Dezember 1955 (Du Pont); Erfinder: R. W. Upson.

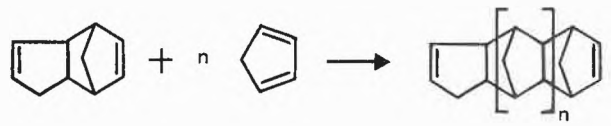
[5] J. S. Meek, P. A. Argabright und R. D. Stacy, Diels-Alder Polyadducts, *Abstracts of Papers Presented at the 134th* ACS *Meeting Chicago, Ill., September 7–12 (1958)* 23 P.



(6)

führte zu relativ kurzkettigen Polyaddukten mit Grenzviskositäten zwischen 0,05 und 0,3 dl/g und Erweichungspunkten von höchstens 240 °C.

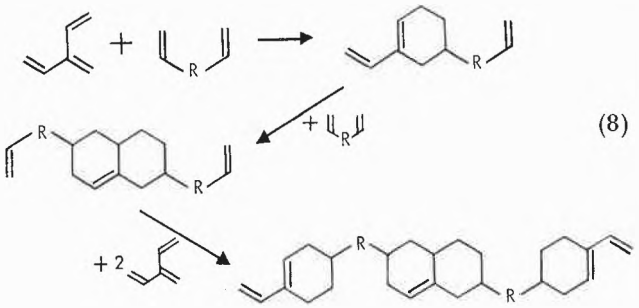
2.3 Die thermische Oligomerisierung des Cyclopentadiens[6–9]



(7)

verkörpert ein weiteres Prinzip der Diels-Alder-Polyaddition. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Diensynthese entstehende Doppelbindung dienophilen Charakter hat und neues Dien anlagern kann. Dies ist die am längsten bekannte, von ALDER und STEIN seinerzeit selbst aufgefundene Polyaddition durch Diensynthese. Diese Autoren haben Tri-, Tetra-, Penta- und Hexacyclopentadien als reine kristallisierte Substanzen dargestellt und Polycyclopentadien als amorphes, unlösliches Pulver erhalten. Es wird angenommen, daß auch die Vinylpolymerisation als Nebenreaktion an der Polymerbildung beteiligt ist.

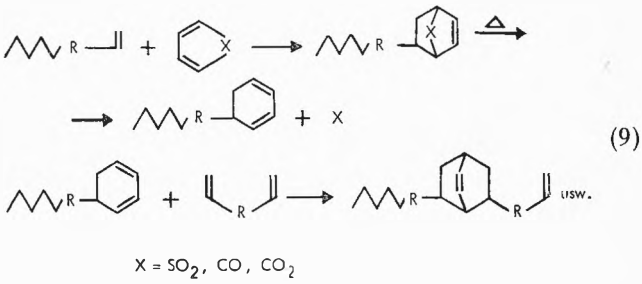
2.4 Kommt die bei der Diensynthese gebildete Doppelbindung in Konjugation zu einer bereits vorhandenen Doppelbindung, so resultiert eine weitere Variante der Diels-Alder-Polyaddition. Sie ist durch alternierenden Dien- und Dienophil-Charakter des wachsenden Makromoleküls gekennzeichnet.



(8)

BAILEY und Mitarbeiter[2,10] haben verschiedene Polymere mit 2-Vinylbutadien und Chinon, Bismaleinimiden oder Äthylendiacrylat in dieser originellen Reaktion erhalten.

2.5 Diengruppierungen können an Kettenenden auch durch Zersetzungsreaktionen entstehen. Hiefür haben CHOW und WHELAN sowie KRAIMEN[11–14] elegante Wege gewiesen, die sich allgemein folgendermaßen formulieren lassen:



(9)

X = SO_2, CO, CO_2

Auch bei dieser Diels-Alder-Polyaddition reagiert das Ende der wachsenden Polymerkette abwechselnd als Dien und als Dienophil. Monofunktionelle Diene, die nach erfolgter Anlagerung Diengruppen in Zersetzungsreaktionen regenerieren, sind α-Pyron, substituierte Cyclopentadienone und Thiophendioxyd, aus denen nach der Anlagerung CO_2 bzw. CO bzw. SO_2 abgespaltet werden. Die *in situ* gebildeten Diene sind offenbar sehr reaktiv – und zwar einsinnig reaktiv; es wurden mit verschiedenen Maleinsäurebisimiden als Dienophile zähe, amorphe Polyaddukte mit Eigenviskositäten bis 2,0 dl/g und Erweichungspunkten von über 300 °C erhalten. Zweifellos eignet sich diese schöne Variante am besten zum Aufbau von Makromolekülen durch Diels-Alder-Polyaddition.

Bis heute ist noch keine technische Anwendung von linearen Diels-Alder-Polyadditionsprodukten bekanntgeworden. Wenigstens zum Teil mag dies in der nicht ganz leichten Zugänglichkeit der Monomeren begründet sein.

3. Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition

Bei manchen Polyadditionsversuchen sind auch unlösliche und unschmelzbare Reaktionsprodukte erhalten worden, so z. B. bei der Copolyaddition von 2-Vinylbutadien und *m*-Phenylenbismaleinimid[10] oder bei der Blockpolymerisation von 1,6-Biscyclopentadienylhexan

[6] K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, I: Die polymeren Formen des Cyclopentadiens, *Ann. Chem. 485* (1931) 223.

[7] K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, III: Über α- und β-Tricyclopentadien, *Ann. Chem. 496* (1932) 204.

[8] K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, VII: Die Energie-Inhalte der polymeren Cyclopentadiene, ein Beitrag zur Spannungstheorie, *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 613.

[9] U.S. Pat. 3084997 vom 9. April 1963 (OLIN MATHIESON); Erfinder: MARGOT BECKE-GOEHRING.

[10] W. J. BAILY und J. P. ECONOMY, Polymeric Diels-Alder Reactions with 2-Vinylbutadiene, *Abstracts of Papers Presented at the 126th* ACS *Meeting, New York, N. Y., September 12–17 (1954)*, 19S.

[11] U.S. Pat. 2971944 vom 14. Februar 1961; Erfinder: S. W. CHOW und J. M. WHELAN jr.

[12] U.S. Pat. 2890206 vom 9. Juni 1959; Erfinder: E. A. KRAIMEN, Maleimide Polymers.

[13] U.S. Pat. 2890207 vom 9. Juni 1959; Erfinder: E. A. KRAIMEN, Maleimide Polymers.

[14] J. M. WHELAN jr., Diels-Alder Polymers, *Presented at the Polymer Chemistry Symposium*, A. A. A. S. Meeting, New York (N. Y.), 29. Dezember 1960, *Chem. Abstr. 54* (1960) 4535e.

oder 1,9-Biscyclopentadienylnonan[15]. Im letztgenannten Fall führen die Autoren die Vernetzung auf Vinylpolymerisation zurück. In diesen Fällen ist die Vernetzung offenbar als unerwünschte Nebenreaktion aufgetreten. UPSON[4] hat in Gegenwart von Radikalbildnern oder Lewis-Säuren α,α'-Biscyclopentadienyl-*p*-xylol in Emulsion, in Lösung und im Block polymerisiert und die noch löslichen und schmelzbaren Polymeren durch Erhitzen gehärtet. Unlösliche und unschmelzbare Produkte wurden – wahrscheinlich durch Diels-Alder-Copolyaddition – aus *m*-Phenylenbismaleinimid und α,α'-Biscyclopentadienyl-*p*-xylol erhalten. Im allgemeinen ist es auf Grund der wenigen Angaben schwierig, zu entscheiden, ob die Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition oder durch Vinylpolymerisation zustande gekommen ist oder ob beide Mechanismen am Aufbau des makromolekularen Netzwerkes beteiligt waren.

Grundsätzlich sollte sich die Diels-Alder-Reaktion als Vernetzungs- oder besser gesagt als Härtungsreaktion eignen, denn sie verläuft in vielen Fällen rasch, mit hohem Umsatz und ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Betrachtet man die unter 2.2 bis 2.5 erwähnten, heute bekannten Varianten der linearen Diels-Alder-Polyaddition unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Vernetzung bzw. Härtung, so erscheint sie realisierbar:

3.1 Durch Reaktion eines Bisdiens mit einem mehr als zweiwertigen Dienophil,

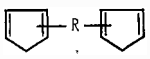
3.2 in Analogie zu 2.3 durch Verknüpfung von zwei Cyclopentadienylresten durch ein Brückenglied.

3.3 Die Reaktion eines verzweigt konjugierten Triens (2-Vinylbutadien) hat schon mit einem Bisdienophil zu unschmelzbaren, unlöslichen Produkten geführt. Mit > 2-wertigen Dienophilen würden unter allen Umständen vernetzte Stoffe erhalten werden.

3.4 Die Erzeugung von Diengruppen durch Zersetzungsreaktionen nach 2.5 würde sich wohl auch als Vernetzungsreaktion eignen – als Härtungsreaktion jedoch nicht, sofern man die Herstellung kompakter Formkörper ins Auge faßt.

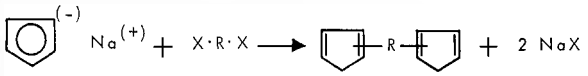
4. Oligomere Biscyclopentadienylverbindungen und deren Härtung

Wir haben vor einiger Zeit begonnen, die Härtung von Bisdienen mit mehrwertigen Dienophilen zu studieren. Die nach unserer Erfahrung am besten zugänglichen Bisdiene sind solche, in denen zwei Cyclopentadienylreste über ein Brückenglied verbunden sind:



(10)

Das Brückenglied R kann aliphatischer, araliphatischer oder auch siliciumorganischer Natur sein. Diese Biscyclopentadienylverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig. Bereits unter den Bedingungen ihrer Herstellung aus Cyclopentadienyl-natrium und dem entsprechenden Dihalogenid und vor allem bei Versuchen, sie durch Destillation zu reinigen, und selbst während der Lagerung bei Raumtemperatur gehen sie in höhermolekulare Produkte über.



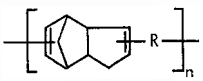
(11)

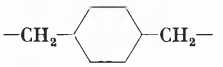
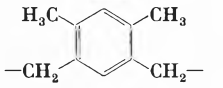
X = Cl, Br

(12)

Auf Grund ihrer schwierigen Isolierbarkeit, ihrer Instabilität und ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff sind die monomeren Bisdiene als Kunststoffvorprodukte nicht brauchbar. Glücklicherweise kann die Diels-Alder-Polyaddition gemäß (12) leicht im Stadium von Oligomeren mit $n = 2$–8 angehalten werden, oder anders ausgedrückt: unter praktischen, auch technisch realisierbaren Synthesebedingungen werden aus Cyclopentadienyl-natrium und Dichloralkanen, -aralkanen usw. in Toluol oder Xylol oligomere Bisdiene erhalten. Wir haben an anderer Stelle[16] bereits eine Anzahl dieser Oligomeren beschrieben. Die folgende Tabelle ist ergänzt mit neuen Produkten, die wir seither hergestellt haben:

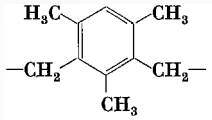
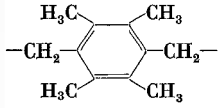
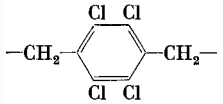
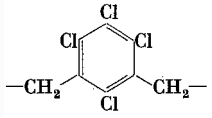
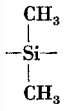
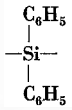
Tabelle 1. Oligomere Bisdiene



Nr.	R	$\bar{M}$	*n*	η_{20} (Poise)	EP (°C)
1	$-(CH_2)-$	460	3,2	–	~25
2	$-(CH_2)_3-$	540	3,1	5000	–
3	$-(CH_2)_5-$	1600	8	2730	–
4	$-(CH_2)_6-$	1100	5,2	1000	–
5	$-(CH_2)_8-$	830	3,4	45	–
6	$-(CH_2)_{10}-$	750	2,8	14,4	–
7	$-(CH_2)_{12}-$	1100	3,7	580	–
8	$-CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2-$	440	2,4	830	–
9		1160	4,85	–	50
10		630	2,9	–	107
11		465	2,0	fl.	–
12		1450	5,6	–	116

[15] *J. Org. Chem. 26* (1961) 4026–9.

[16] A. RENNER, F. WIDMER und A. v. SCHULTHESS, *Kunststoffe 53* (1963) 509–15.

Nr.	R	$\bar{M}$	n	η_{20} (Poise)	EP (°C)
13		765	2,7	–	84
14		1100	3,8	–	140
15		950	2,55	–	135
16		1150	3,1	–	115
17		390	2,1	–	–
18		555	1,8	–	66

Bisdiene mit aliphatischen Brückengliedern sind flüssige, viskose Harze. Eine Ausnahme macht das erste Glied der Reihe, das Biscyclopentadienylmethan, ein bei Raumtemperatur gerade noch festes Harz. Mit steigender Kohlenstoffanzahl der aliphatischen Brücke und damit abnehmendem zyklischem Anteil nimmt die Viskosität der Oligomeren ab. Oligomere Bisdiene mit cyclisch-aliphatischen und besonders aromatischen Ringen an/oder in der Brücke sind Festharze von niedriger bis mittlerer Erweichungstemperatur.

Die als Vernetzungsreaktion zur Diskussion gestellten Varianten der Diels-Alder-Polyaddition (siehe 3.1 bis 3.3) beruhen auf der Reaktion monomerer Bisdiene. Es stellt sich die Frage, ob die in der Tabelle 1 beschriebenen Oligomeren überhaupt noch in diesem Sinne reagieren können, nachdem sie ja bereits Reaktionsprodukte einer Diels-Alder-Polyaddition sind.

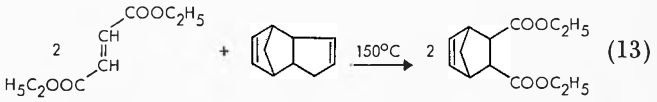
Wir haben die Beobachtungen gemacht, daß diese bei Raumtemperatur und mäßig erhöhter Temperatur durchaus stabilen Oligomeren

4.1 oberhalb 150 °C mit mehrwertigen dienophilen, z. B. ungesättigten Polyestern oder ungesättigten, polymeren Kohlenwasserstoffen, vernetzt bzw. unter Formgebung gehärtet werden können.

4.2 Die Oligomeren können ohne Zusätze von Dienophilen und auch ohne Katalysatoren durch einfaches Erhitzen auf 180 bis 220 °C gehärtet werden.

ad 4.1: Vernetzung durch Diels-Alder-Copolyaddition von oligomeren Bisdienen und Poly-dienophilen

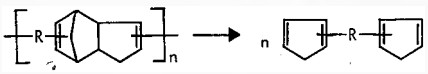
Zum Verständnis dieser beiden Härtungsreaktionen ist es angezeigt, das Verhalten des Dicyclopentadiens selbst zu betrachten: Dicyclopentadien depolymerisiert im gleichen Temperaturbereich (150 bis 180 °C), in dem ein Gemisch aus Oligo-Bisdien und einem ungesättigten Polyester härtet. Bei der gleichen Temperatur kann man Dicyclopentadien und beispielsweise Fumarsäurediäthylester gemäß


(13)

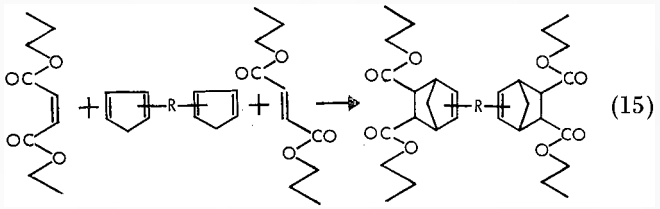
mit 65% Ausbeute zum Endomethylen-Δ^3-tetrahydrophthalsäureester umsetzen.

Die Reaktion (13) sehen wir als niedermolekulare Modellreaktion für die Härtung von Gemischen aus ungesättigten Polyestern und oligomeren Bisdienen an:

1. Schritt: Retrodienspaltung des Oligo-Bisdiens:


(14)

2. Schritt: Verknüpfung von Polyesterketten durch *in situ* gebildetes Bisdien:

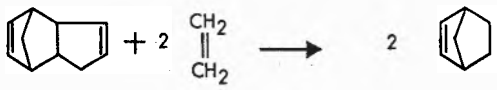

(15)

Baut man einen auf diese Weise vernetzten Polyester [R = $-(CH_2)_5-$] mit butanolischer KOH ab und verestert man mit Methanol, so kann man – wenn auch nur mit geringer Ausbeute – den Pentamethylen-bis-[endomethylen-Δ^3-tetrahydrophtalsäuredimethylester] erhalten, der mit dem aus monomerem 1,5-Biscyclopentadienylpentan und Fumarsäuredimethylester hergestellten Addukt identisch ist.

Mit Hilfe dieser Vernetzungsreaktion können harte, homogene Festkörper mit guten mechanischen Eigenschaften unter Formgebung erhalten werden. Beispielsweise ergab ein ungesättigter Polyester aus Maleinsäure, Isophthalsäure und Propylenglykol im Molverhältnis 1 : 1 : 2,2 mit äquivalenten Mengen des Bisdiens Nr. 8 aus Tabelle 1 (R = $-CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2-$) nach Härtung bei 180 °C Gießlinge mit folgenden Eigenschaften:

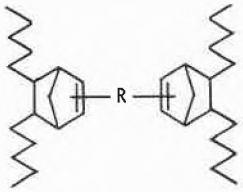
Biegefestigkeit (nach VSM 77103)	1050	kg/cm²
Schlagbiegefestigkeit (nach VSM 77105)	9,3	cm kg/cm²
E-Modul (nach VSM 77111)	630	kg/mm²
Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS	61	°C

Vernetzte Festkörper mit ähnlichen Eigenschaften erhielten MARTIN, DOBINSON und STARK, als sie ungesättigte Polyester mit Glykol-disorbat und ähnlichen Verbindungen umsetzten[17]. Die durch Diels-Alder-Polyaddition vernetzten Polyester unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht sehr von jenen, die durch Kopolymerisation mit Styrol vernetzt wurden. Letztere sind aber wesentlich leichter zu verarbeiten und zudem noch viel billiger. Wir haben diese Linie deshalb nicht weiter verfolgt, sondern haben uns jenen Möglichkeiten zugewendet, die sich aus dem Umstand ergeben, daß bei der Diensynthese unter Verwendung geeigneter Reaktanden nur Kohlenstoffbindungen geknüpft werden. Dadurch unterscheidet sich die Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition von anderen technisch angewendeten Härtungsmechanismen, in denen außer Kohlenstoffatomen bewegliche Wasserstoffatome, Sauerstoff- oder Stickstoffatome die reaktiven Gruppen konstituieren. Im Falle der Diels-Alder-Polyaddition kann man auf diese anderen Elemente verzichten und härtbare Kohlenwasserstoffharze aufbauen. Eine Möglichkeit hiezu ergibt sich aus dem Reaktionstyp Bisdien-Polydienophil gemäß 3.2, wenn man den ungesättigten Polyester durch einen polymeren ungesättigten Kohlenwasserstoff, beispielsweise durch ein Butadienpolymerisat, ersetzt. Dieses ist ein wesentlich weniger reaktives Dienophil als Fumar- oder Maleinsäurepolyester, es ist also eine höhere Härtungstemperatur, nämlich 180 bis 220 °C nötig. Die analoge niedermolekulare Modellreaktion, die Synthese des Norbornens aus Dicyclopentadien und Äthylen[18] im Überschuß, gemäß



(16)

verläuft bei der gleichen Temperatur mit 96% Ausbeute. Wir vermuten deshalb, daß die Verknüpfungselemente dieser vernetzten Polymeren wenigstens zum Teil Norbornenringe sind, die durch Brückenglieder verbunden sind:

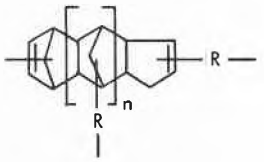


(17)

[17] U.S.Pat. 3283032 vom 1. November 1966 (CIBA Ltd.); Erfinder: J.R.MARTIN, B.DOBINSON und B.P.STARK.

[18] F.Pat. 1230826 vom 20. September 1960 (Esso); Erfinder: A.B. HILL, D.S.MAISEL und D.B.WOOD.

Bei der gleichen Reaktionstemperatur (> 180 °C) kommt aber noch ein anderer Mechanismus der Diels-Alder-Polyaddition zur Wirkung: In jenem Temperaturbereich haben auch die bicyclischen Doppelbindungen des Oligo-Bisdiens dienophilen Charakter und vermögen dessen thermische Spaltstücke in der Art anzulagern, wie dies das Dicyclopentadien tut, wenn man es unter Rückfluß auf über 170 °C erhitzt: es lagert sein eigenes Spaltungsprodukt, das Monocyclopentadien, unter Bildung der thermisch stabileren Polycyclopentadiene an, wie dies bereits im Abschnitt 2.3 erläutert wurde. Sind nun jeweils zwei Cyclopentadienylreste mit dem Brückenglied R verbunden, so ist für das vernetzte Makromolekül in Analogie zur Gleichung (7) folgende Struktureinheit anzunehmen:



(18)

wobei es aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich erscheint, daß *n* die Zahl 1 erheblich überschreitet.

Diese Vernetzung tritt besonders in Abwesenheit anderer Dienophile im Temperaturbereich zwischen 180 und 220 °C in Erscheinung. In Gegenwart von mehrwertigen Dienophilen wird sie als Nebenreaktion auftreten, deren Ausmaß von der Reaktivität und der relativen Menge des Dienophils abhängt.

Diese beiden Vernetzungsreaktionen können durch Radikalbildner kaum beschleunigt, durch Inhibitoren nicht verzögert werden. Die Vinylpolymerisation dürfte – wenn überhaupt – höchstens in untergeordnetem Maß am Aufbau des makromolekularen Netzwerkes beteiligt sein.

5. Eigenschaften von vernetzten Diels-Alder-Polyadditionsharzen

Einige wichtige Eigenschaften von vernetzten Diels-Alder-Polyadditionsharzen haben wir bereits an anderer Stelle[16] beschrieben. Sowohl durch Homopolyaddition von oligomeren Bisdienen als auch durch Copolyaddition mit polymeren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden harte, schlagzähe bis flexible Formkörper erhalten, die infolge der Abwesenheit polarer Atome oder Gruppen sehr niedrige dielektrische Verluste und niedrige Dielektrizitätskonstanten auch bei hohen Temperaturen und hohen Feldfrequenzen aufweisen.

5.1 *Mechanische und dielektrische Eigenschaften*

Als Beispiel sei hier lediglich das 1,6-Biscyclopentadienylhexan, eines der am besten zugänglichen Bisdiene, erwähnt. Das Homopolyadditionsprodukt hat nach Härtung bei 220 °C eine Schlagbiegefestigkeit von etwa 30 cm kg/cm², eine Biegefestigkeit von 750 kg/cm² und

eine Zugfestigkeit von 420 kg/cm². Copolyadditionsprodukte mit einem flüssigen Butadien-Styrol-Copolymeren (Buton 100[19]) haben mit steigendem Dienophil-Gehalt mehr flexiblen Charakter, wie dies im Diagramm 1 zum Ausdruck kommt.

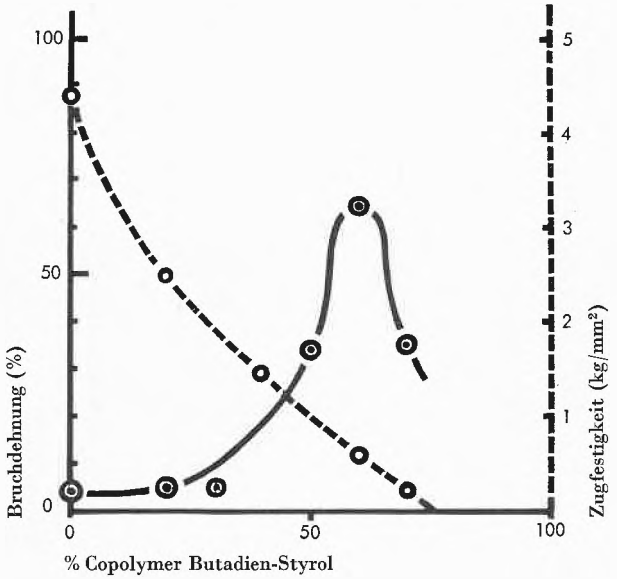


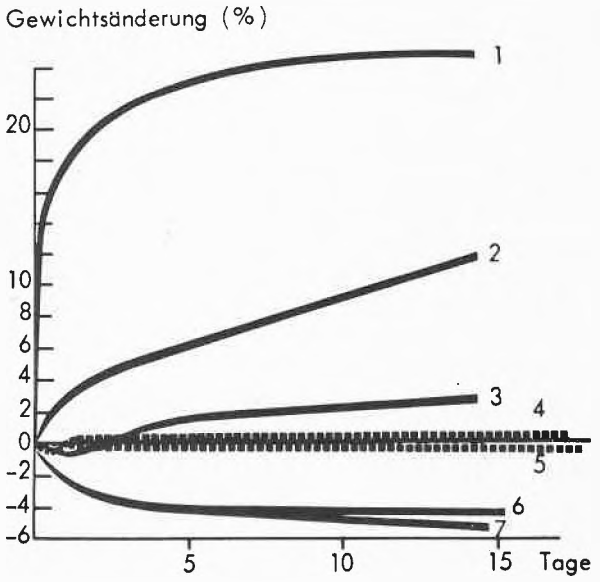
Diagramm 1. Mechanische Eigenschaften von gehärteten Kohlenwasserstoffharzen (1,6-Biscyclopentadienylhexan + Butadien-Styrol-Copolymer)

Diese makromolekularen, vernetzten Kohlenwasserstoffe haben spezifische Widerstandswerte zwischen 10^{15} und $10^{16}\,\Omega \cdot$ cm, Dielektrizitätskonstanten von 2,4 bis 2,7 und Verlustfaktoren von 0,001 bis 0,005 im Frequenzbereich von 50 bis 10^7 Hz und im Temperaturbereich zwischen 0 und 150 °C.

5.2 *Verhalten gegenüber Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur*

Bei der Diels-Alder-Reaktion wird jeweils eine Doppelbindung neu gebildet. Durch Diels-Alder-Polyaddition entstehen ungesättigte, in den vorliegenden Fällen vernetzte Makromoleküle. Die den Doppelbindungen benachbarten Methylen- oder Methingrupppen können Radikale bilden, die durch Luftsauerstoff in einer Kettenreaktion oxydierbar sind. Es ist zunächst naheliegend, zu versuchen, diese Oxydationsreaktion durch Radikalfänger zu unterdrücken und hiebei auf das große, auf dem Kautschukgebiet vorliegende Erfahrungsmaterial zurückzugreifen. Leider zeigten viele sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Ester der phosphorigen Säure und andere auf dem Kautschukgebiet sehr bewährte Antioxydantien nur wenig oder gar keine Schutzwirkung.

Ein hydriertes, polymeres Chinolinderivat, das Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin[20], schnitt hiebei noch am besten ab. Die Wirkung dieses Antioxydans wird an einem auch im Brückenglied ungesättigten, gehärteten Bisdienharz demonstriert (Kurvenzüge 1 bzw. 2 des Diagramms 2). Die Oxydierbarkeit wurde durch die Gewichtszunahme einer feinen Pulverfraktion (75 bis 150 μ) in einem schwachen Luftstrom bei erhöhter Temperatur charakterisiert. Das Diagramm 2 zeigt aber weiter, daß der Struktureinfluß viel ausgeprägter als die Wirkung des Antioxydans ist: Während die Gewichtszunahme durch Oxydation im Falle des im Brückenglied ungesättigten Bisdienharzes (siehe Tabelle 1, Nr. 8) geradezu erschreckend hohe Werte annimmt, bleibt sie beim Bisdienharz mit gesättigter Brücke (siehe Tabelle 1, Nr. 4) in sehr mäßigen Grenzen. Eine viel radikalere Verminderung der Oxydierbarkeit und damit eine Erhöhung der Beständigkeit bei erhöhter Temperatur gelingt jedoch durch Einführung von Halogen in das Bisdienharz. Will man das sonstige gute Eigenschaftsniveau der Bisdiene erhalten, muß das Halogen sehr fest gebunden sein – d.h. es kommt nur Fluor oder aromatisch ge-



1: $R = -CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2-$ 100 °C
2: wie 1, 2% Poly-2.2.4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin
3: $R = -(CH_2)_6-$ 100 °C
4: $R = -CH_2-C_6H_2Cl_2-CH_2-$ 100 °C
5: wie 4 150 °C

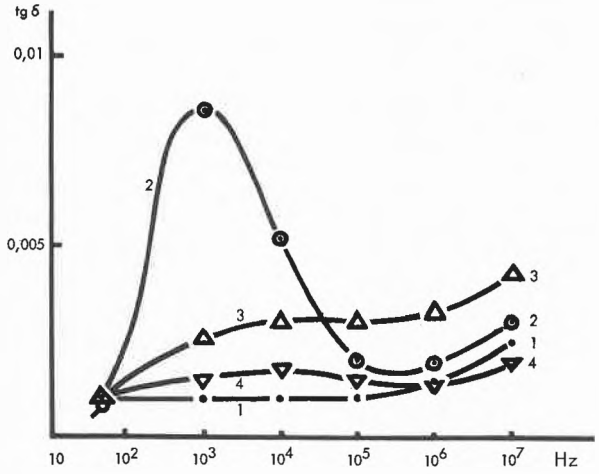
Vergleichsversuch:
6: gehärtetes ungesättigtes Polyesterharz 100 °C
7: gehärtetes Epoxydharz 100 °C

Diagramm 2. Gewichtsänderung von gehärteten Bisdienharzen in Pulverform (75 bis 150 μ) an der Luft bei erhöhter Temperatur

[19] Handelsprodukt der Firma Esso.

[20] Antioxidant 184; Versuchsprodukt der Anchor Chem.

bundenes Chlor in Betracht. Die Kurven 4 und 5 des Diagramms 2 zeigen das Verhalten des gehärteten α,α'-Biscyclopentadienyl-2,3,5,6-tetrachlor-*p*-xylols (Tabelle 1, Nr. 15) bei 100 und 150 °C. Im Gegensatz zu den beiden nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten Bisdienharzen (Kurven 1 und 3) bleibt das Bisdienharz mit dem perchlorierten aromatischen Brückenglied sowohl bei 100 als auch bei 150 °C gewichtskonstant. Die zum Vergleich angeführten sauerstoffhaltigen vernetzten Kunststoffe (Kurve 6: Styrol-vernetztes, ungesättigtes Polyesterharz, wie in Kapitel 4.1 auf S. 222 erwähnt; Kurve 7: Gehärtetes Epoxydharz aus technischem Bisphenol-A-diglycidyläther und Phthalsäureanhydrid) werden in Pulverform bei 100 °C zwar nicht oxydiert, verlieren jedoch etwas an Gewicht durch Zersetzung.



1: Aliphatisches Bisdienharz Nr. 4, Tabelle 1
R = $-(CH_2)_6-$ $\varepsilon_{10^3} = 2{,}4$

2: Aromatisches Bisdienharz Nr. 11, Tabelle 1
R = $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ $\varepsilon_{10^3} = 2{,}7$

3: Perchloraromatisches Bisdienharz Nr. 15, Tabelle 1
R = $-CH_2-C_6Cl_4-CH_2-$ $\varepsilon_{10^3} = 2{,}7$

4: Nr. 16, Tabelle 1
R = $-CH_2-C_6Cl_4-CH_2-$ $\varepsilon_{10^3} = 2{,}7$

Diagramm 3. Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Frequenz bei 25 °C und vom Brückenglied R

Die Verminderung der Oxydierbarkeit durch die Einführung des aromatisch gebundenen Chlors manifestiert sich auch in einer Verminderung der Brennbarkeit. Die perchlorierten aromatischen Bisdienharze enthalten im gehärteten Zustand nahezu 40% Chlor und sind dementsprechend selbstverlöschend nach der ASTM-Norm D-635.

Eigentlich war zu erwarten, daß durch den stärker polaren Charakter der C—Cl-Bindung die Polarität und die Polarisierbarkeit des vernetzten Makromoleküls erhöht werden, was sich in erhöhten dielektrischen Verlusten und in einer höheren Dielektrizitätskonstante auswirken sollte. Erstaunlicherweise ist dies nicht der Fall, wie das Diagramm 3 zeigt.

Diagramm 3 zeigt den dielektrischen Verlustfaktor halogenfreier und halogenhaltiger Bisdienharze: Kurve 1, ein Harz mit gesättigter aliphatischer Brücke. Der Übergang zum aromatischen System mit seinen leichter delokalisierbaren π-Elektronen führt zu einem Verlustmaximum – allerdings noch unterhalb 1% – bei 1 kHz. Dieses Maximum verschwindet merkwürdigerweise wieder durch den Ersatz der Kernwasserstoffatome durch Chloratome. Auch die Dielektrizitätskonstante bleibt niedrig – sie beträgt nur 2,7.

Die Einführung von perchloraromatischen Brückengliedern hatte auch noch eine erhebliche Reaktivitätserhöhung zur Folge. Dieser Umstand sowie die gute Löslichkeit gestatten eine einwandfreie Verarbeitung dieser Festharze im Laminierverfahren. Glasfaserverstärkte Schichtpreßstoffe mit gehärteten perchlorierten aromatischen Bisdienen als Bindemittel eignen sich wegen ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstanten und ihrer niedrigen dielektrischen Verluste, wegen ihrer Beständigkeit und ihrer verminderten Brennbarkeit z. B. als Basismaterial für gedruckte Schaltungen.

Wir danken der Geschäftsleitung des Kunststoff-Departementes der CIBA für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit und insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. H. BATZER für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Epoxidharzsysteme, die mit zunehmendem Aushärtungsgrad und steigender Härtungstemperatur bei Raumtemperatur eine abnehmende Dichte aufweisen*

16. Mitteilung über Chemie der Epoxidharze **

Von W. Fisch, W. Hofmann und R. Schmid

Kunststoff-Departement der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Summary

During an investigation of various epoxide resin systems, some cases were found in which the room temperature density decreased with increasing curing temperature and increasing degree of cure. This is an effect of considerable technical interest. In one system which is described here in greater detail, the density of the cured product decreased from 1.223 to 1.202, i.e. by ca. 2%, after a 75 to 100% conversion of the epoxide group.

In other systems the density of the cured resins is independent of the curing temperature.

The unexpected behaviour of the first type of resin system can be explained in the following way:

1. When during curing the increasing glass temperature exceeds the curing temperature by a certain value, the chemical conversion comes to a standstill; it "freezes chemically". Complete curing is possible only at a temperature which is high enough and specific for each system.
2. With isothermal curing shrinkage is always found. The method mentioned initially—to deduce an increase of the chemical conversion from the change in density—is also valid for the reaction temperature.
3. The effect of decreasing room temperature density with increasing curing temperature can be explained in a purely physical manner from the pattern of the density changes during one entire curing cycle. The volume expansion of the non-cured mixture—which is due to the increased curing temperature—outweighs all contraction effects consisting of isothermal chemical and cooling shrinkage.

By means of values that can be measured readily at low temperatures it is possible to draw up diagrams from which the variation of the density at higher temperatures of the curing cycle can be estimated.

Die Dichtezunahme eines Reaktionssystems wird oft als Maß für den Verlauf einer chemischen Umsetzung ausgewertet. Besonders auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie gelangt diese Methode häufig zur Anwendung. Es finden sich zahlreiche Arbeiten über Polymerisationen, wobei die Zunahme des Polymergehaltes nur mit der Dichteänderung erfaßt wird.

Bei der Untersuchung der Härtung von Epoxidharzen wurde in gewissen Systemen festgestellt, daß im Gegensatz zu obgenanntem Verhalten die bei Raumtemperatur gemessene Dichte mit steigender Härtungstemperatur abnimmt.

Als Beispiel seien die Versuchsergebnisse von folgender Reaktionsmischung beschrieben.

Härtungssystem A

100 Gewichtsteile Araldit CY 175 [epoxidiertes Acetal aus Tetrahydrobenzaldehyd und 1,1-Bis(hydroxy-methyl)-cyclohexen-3]
95 Gewichtsteile Härter HT 907 (Hexahydrophthalsäureanhydrid)
12 Gewichtsteile Beschleuniger DY 065 (basischer Beschleuniger)

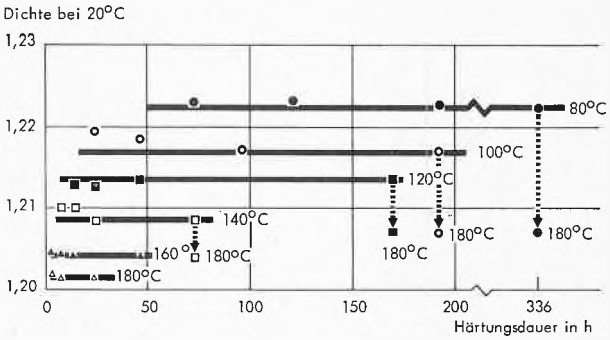


Abb. 1. Dichte bei 20 °C in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

Abb. 1 zeigt die bei Raumtemperatur gemessene Dichte in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und von der Härtungstemperatur. Für jede einzelne Reaktionstemperatur erhält man Resultate, die mit zunehmender Härtungsdauer einem konstanten Wert zustreben. Wollte man hier die eingangs erwähnte Interpretation anwenden, so müßte man in jedem Falle von einem ausgehärteten Zustand sprechen können. Mit steigender Härtungstemperatur verringert sich die Dichte gesamthaft um etwa 2%. Auch bei einer Nachbehandlung der bei einer tieferen Temperatur gehärteten Probe, 6 Stunden bei 180 °C, sinkt die Dichte sehr beträchtlich (gestrichelte Linie), allerdings ohne den Wert, der bei der unmittelbaren Härtung bei 180 °C erhalten wird, ganz zu erreichen. Auf Raumtemperatur bezogen entspricht dies dem Effekt eines negativen Schwundes.

* Auszugsweise Wiedergabe eines am IV. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen (September 1967) gehaltenen Vortrages.

** 15. Mitteilung: H. Batzer, Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxidharze, *Kunststoffe–Plastics 14* (1967) 77–82 und 117–21.

Zur Abklärung dieses Verhaltens wurde zunächst eine chemische Analysenmethode herangezogen. Unter Benützung des gequollenen Zustandes kann der chemische Aufbau von mit Dicarbonsäureanhydriden gehärteten Epoxidharzen analytisch vollständig geklärt werden[1,2].

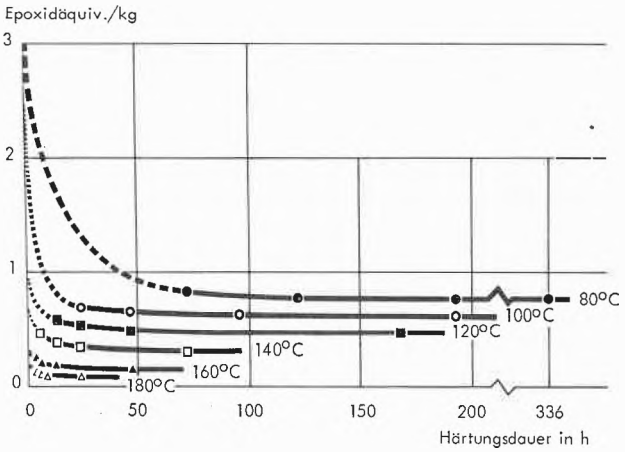


Abb. 2. Epoxidgehalt in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

Abb. 2 gibt die Resultate dieser Methode bezüglich Bestimmung des Epoxidgruppengehaltes sämtlicher in Abb. 1 aufgeführten Proben wieder.

Auch hier nähern sich die gefundenen Meßresultate bei jeder Härtungstemperatur einem konstanten, mit zunehmender Härtungstemperatur sinkenden Wert. Der auf chemischem Wege gemessene Härtungsgrad nimmt somit, wie zu erwarten, mit steigender Reaktionstemperatur zu.

Es stellt sich nun aber eine weitere Frage. Wieso kommt die Reaktion, trotz des hohen Gehaltes an Beschleunigersubstanz, so frühzeitig, bei 80 °C z. B. schon nach einem Umsatz von nur ¾ der ursprünglichen Epoxidgruppen, zu einem Stillstand?

Hierüber gibt die Umwandlungstemperatur als weiteres Maß für den Vernetzungsgrad Auskunft. Die Bestimmung dieses Meßwertes erfolgte mittels Thermoanalyse, d. h. mit einem Differential Scanning Calorimeter.

Die Resultate sind in Abb. 3 zusammengestellt. Es zeigt sich wieder dasselbe Verhalten. Bei jeder einzelnen Härtungstemperatur nähern sich die Umwandlungstemperaturen einem konstanten Wert, der stets erheblich höher liegt als die Temperatur, bei der die Härtung durchgeführt wurde. Es zeigt sich sogar, daß die Differenz dieser Temperaturen ein annähernd einheitliches Ausmaß annimmt.

Aus diesem Ergebnis läßt sich folgende Schlußfolgerung ziehen: Sobald die während der Härtung stets zunehmende Umwandlungstemperatur die Härtungstemperatur um einen bestimmten Wert übersteigt, kommt

Härtungstemperatur t_H	Umwandlungstemperatur t_U	$t_U - t_H$
80	136	56
100	154	54
120	171	51
140	195	55
160	211	51
180	221	41

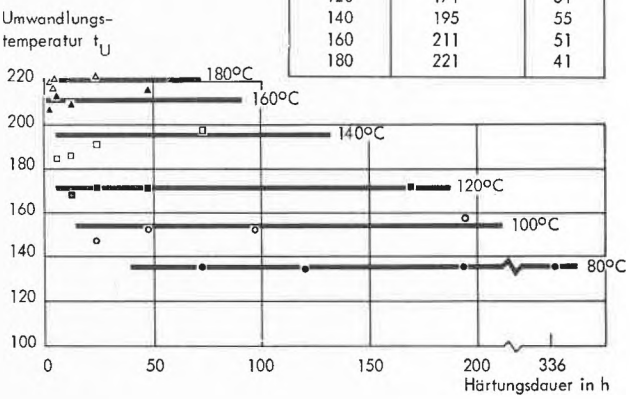


Abb. 3. Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von Härtungsdauer und Härtungstemperatur für System A

die chemische Umsetzung, unabhängig vom weiteren Andauern der isothermen Härtung, zum Stillstand. Sie «gefriert chemisch» ein. Selbst bei der Härtung bei 180 °C bleibt noch ein die Fehlergrenze übersteigender Epoxidgruppengehalt. Es ist somit nicht einmal bei dieser Temperatur eine völlige Aushärtung möglich.

Zur Bestimmung des Aushärtungsgrades wurde auch die Methode der Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS herangezogen. Bei Härtungstemperaturen von 80 °C und 100 °C erhält man Meßwerte, die mit zunehmender Härtungsdauer ebenfalls zu einer konstanten Zahl führen. Die erhaltenen Werte liegen etwa 20 °C tiefer als die mittels Differentialthermoanalyse ermittelten Umwandlungstemperaturen. Produkte, die bei höherer Härtungstemperatur gewonnen werden, ergeben bei der Messung eine größere Streuung. Dies ist insofern verständlich, als die Prüftemperatur die Härtungstemperatur zwangsläufig übersteigen muß, so daß schon während der Messung eine unkontrollierte Nachhärtung eintritt. Dieser Effekt ist bei der Bestimmung des Martens-Wertes (Temperaturanstieg rund 0,8 °/min) wesentlich ausgeprägter als bei der Differentialthermoanalyse, welche dank den kleinen Probenmengen mit einer rund 20mal größeren Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt werden kann und damit über den effektiven Zustand einer unvollständigen Aushärtung einen zuverlässigeren Einblick gewährleistet.

Die hier beschriebenen chemischen Einfriereffekte wirken sich bis über den Bereich der üblichen Härtungsbedingungen (Temperatur/Zeit) aus. Bei einer Dauerbehandlung über Monate und Jahre lassen sich weitere Umsetzungen nicht völlig ausschließen. Der «chemische Einfrierpunkt» ist aber auf alle Fälle dadurch gekennzeichnet, daß hier die Härtungsgeschwindigkeiten um Größenordnungen herabgesetzt werden.

[1] W. FISCH und W. HOFMANN, *Makromol. Chem. 54–56* (1961) 8.
[2] W. FISCH und W. HOFMANN, *Plastics Technol. 7* (1961) Nr. 8, S. 28.

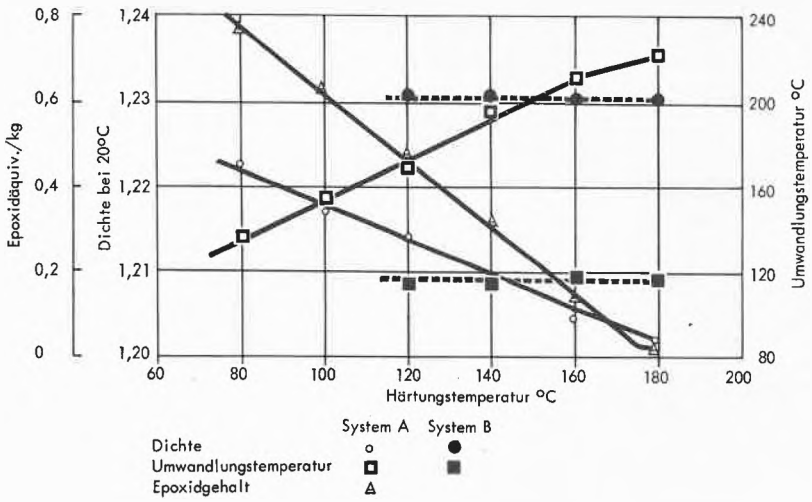


Abb. 4. Endwerte für Dichte und Umwandlungstemperatur für die Systeme A und B sowie Epoxidgehalt für System A

Die überraschenden Ergebnisse mit Harzsystem A gaben die Veranlassung, das früher bezüglich Härtungsmechanismus sehr ausführlich untersuchte System auf Basis eines festen Harzes aus Bisphenol A und Epichlorhydrin[1,2] einer neuen Kontrolle zu unterziehen.

Harzsystem B

100 Gewichtsteile Araldit B (festes Bisphenol-Epichlorhydrinharz, Epoxidäquivalentgewicht etwa 380)
30 Gewichtsteile Härter 901 (Phthalsäureanhydrid)

In Abb. 4 sind die Endwerte für die Raumtemperaturdichte und für die Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur aufgezeichnet. Im Gegensatz zum Härtungssystem A sind hier die genannten Kennzahlen von der Härtungstemperatur unabhängig.

Abb. 4 illustriert gleichzeitig die bei den einzelnen Härtungstemperaturen für das Härtungssystem A gefundenen Endwerte für Dichte, Epoxidgehalt und Umwandlungstemperatur (vgl. Abbildungen 1 bis 3). Die Meßwerte aller drei Eigenschaften zeigen im Bereich der Härtungstemperaturen von 80 bis 160 °C eine annähernd lineare Beziehung. Erst bei 180 °C erfolgt eine Abweichung, ein Anzeichen dafür, daß hier der Übergang zu einem von der Härtungstemperatur unabhängigen Verhalten, wie dies beim System B der Fall ist, eingeleitet wird.

In den linearen Bereichen läßt sich durch einfache mathematische Umformung ableiten, daß auch der Verlauf der Umwandlungstemperatur eine Proportionalität zur Dichte d aufweist:

$$\frac{\Delta d}{\Delta t_H} : \frac{\Delta t_U}{\Delta t_H} = \frac{\Delta d}{\Delta t_U} = \frac{-21 \cdot 10^{-5}}{0{,}93} = -23 \cdot 10^{-5}.$$

Änderung der Dichte im Verlaufe eines vollständigen Härtungszyklus

Bei allen bisherigen Angaben dieser Arbeit beziehen sich die Dichtewerte stets auf Messungen bei Raumtemperatur; die Verwendbarkeit derartiger Einzelwerte ist sehr beschränkt. Man sollte den Dichteverlauf über den ganzen Härtungszyklus zur Beurteilung heranziehen. Über eine derartige Auswertung der Versuchsresultate

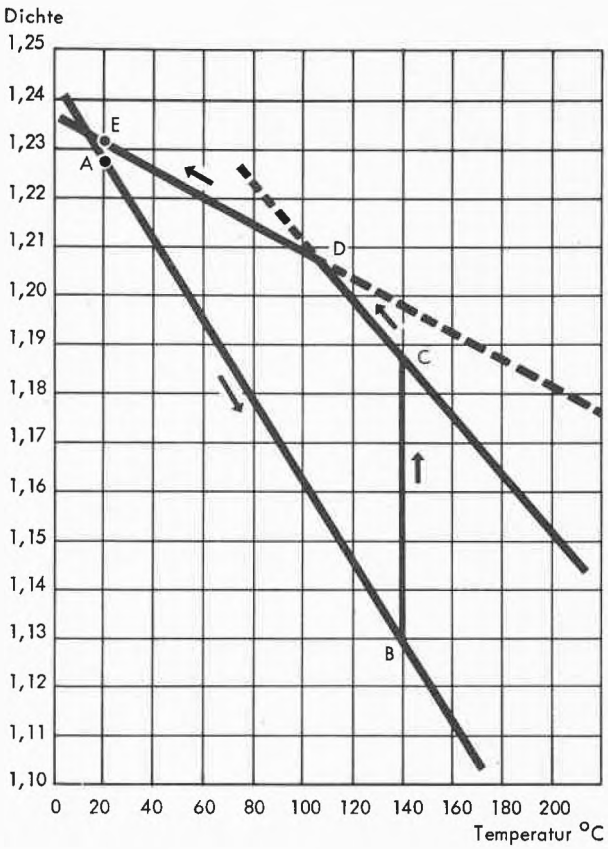


Abb. 5. Dichteänderungen im Härtungszyklus für System B

wurde bezüglich Reaktionssystem B, dem festen Bisphenolharz (Abb. 5), früher berichtet[1, 2].

Der Zyklus besteht aus:

a) Dichte der ungehärteten Mischung bei Raumtemperatur als Ausgangspunkt *A*.
b) Ausdehnung *AB* der ungehärteten Mischung beim Aufheizen zur Härtungstemperatur.
c) Isothermer chemischer Schwund *BC* bei der Härtung.
d) Kontraktion beim Abkühlen oberhalb *CD* und
e) unterhalb *DE* der Einfriertemperatur.

Unser früherer Hinweis, daß aus diesem Schema die Dichteänderungen und der chemische Schwund für alle Härtungstemperaturen erkennbar sei, wird durch vorliegende Arbeit bestätigt. Sowohl die Dichte bei Raumtemperatur wie auch die Umwandlungstemperaturen erweisen sich beim System B als von der Härtungstemperatur unabhängig. Durch diese beiden Fixpunkte sowie durch die Dichte der ungehärteten Mischung und durch die drei Ausdehnungskoeffizienten sind die Härtungszyklen für alle Temperaturen festgelegt.

Obiges Schema gilt nicht mehr, sobald die bei Raumtemperatur gemessene Dichte von der Härtungstemperatur abhängig wird, wie dies bei dem hier beschriebenen System A der Fall ist.

In Abb. 6 werden die Meßergebnisse von Härtungszyklen bei verschiedenen Härtungstemperaturen bei System A, einem cycloaliphatischen Epoxidharz, beschrieben.

Die Umwandlungstemperatur liegt, wie früher schon angegeben, stets oberhalb der Härtungstemperatur, so daß beim Abkühlen nur ein Kontraktionskoeffizient berücksichtigt werden muß.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte der ungehärteten Mischung ist zufälligerweise genau gleich wie beim System B, dem festen Bisphenolharz und Phthalsäureanhydrid, nämlich $83 \cdot 10^{-5}$ g/cm³/°C. Die Dichteänderung beim Abkühlen ist in beträchtlichem Ausmaße von der Härtungstemperatur abhängig; bei 80 °C gehärtet beträgt sie $32 \cdot 10^{-5}$, bei 160 °C $20 \cdot 10^{-5}$ g/cm³/°C. Beim System B ergibt sich vergleichsweise oberhalb der Umwandlungstemperatur ein Wert von $60 \cdot 10^{-5}$ und unterhalb derselben ein solcher von $18 \cdot 10^{-5}$ g/cm³/°C.

Im obigen Bild läßt sich erkennen, daß die einzelnen «chemischen Einfriertemperaturen» ungefähr auf einer Geraden mit der Neigung von etwa $35 \cdot 10^{-5}$ liegen. Diese unterscheidet sich nur wenig von derjenigen, welche die Abkühlungskontraktion des bei 80 °C gehärteten, chemisch eingefrorenen Produktes darstellt. Die Differenz der Neigungen dieser Geraden ist für die Abhängigkeit des isothermen chemischen Schwundes von der Härtungstemperatur mitbestimmend. Verglichen mit dem System B ist hier sowohl der absolute Wert für den isothermen chemischen Schwund wie auch dessen Temperaturabhängigkeit etwa doppelt so groß. Das ist weiter nicht überraschend, da auch der Anfangsepoxidgruppengehalt etwa doppelt so hoch ist. Erstaunlich ist jedoch, daß mit steigender Aushärtungstemperatur trotz des zunehmenden chemischen Schwundes die bei Raumtemperatur gemessene Dichte abnimmt. Für diesen Effekt sind einzig die Tatsachen verantwortlich, daß beim Abkühlen

1. nur der kleinere, unterhalb der Umwandlungstemperatur wirksame Kontraktionskoeffizient in Betracht gezogen werden muß und
2. daß dieser Kontraktionskoeffizient sich mit zunehmender Härtungstemperatur bzw. Aushärtungsgrad verkleinert.

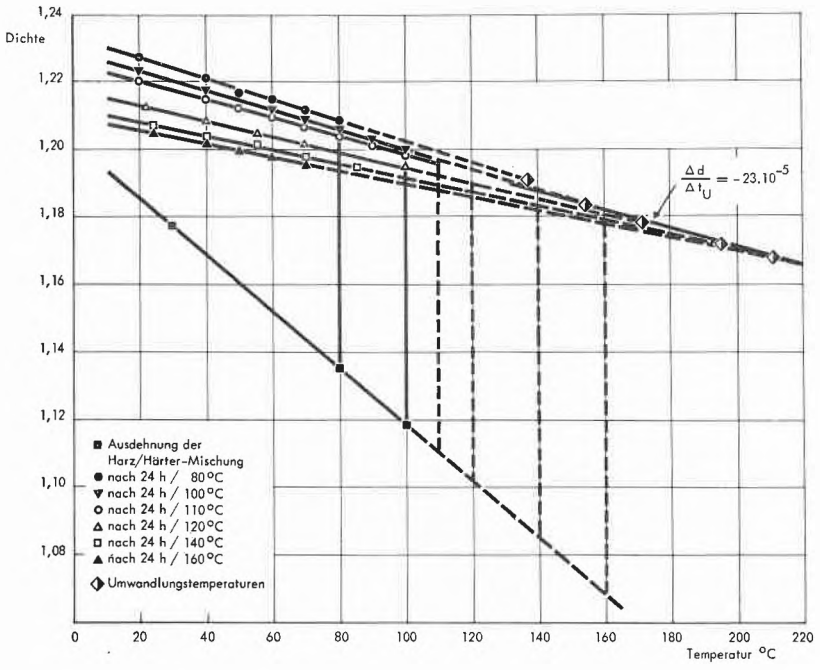


Abb. 6. Dichteänderung im Härtungszyklus bei verschiedenen Aushärtungstemperaturen für System A

Auf den gesamten Härtungszyklus bezogen wirkt sich dies in der Weise aus, daß die durch die Erhöhung der Härtungstemperatur bedingte vergrößerte Ausdehnung der ungehärteten Mischung sämtliche Kontraktionseffekte, d.h. den chemischen Schwund und die Abkühlungsschrumpfung, überwiegt.

Aus der Kurvenschar von Abb. 6 läßt sich noch eine weitere Beziehung bestätigen.

Verlängert man die einzelnen Geraden, welche die Dichteänderung beim Abkühlen der bei den verschiedenen Härtungstemperaturen gewonnenen Produkte angeben, bis zu den entsprechenden mit der Differentialanalyse gemessenen Umwandlungstemperaturen, so erhält man Punkte, die auf einer Geraden mit der Neigung $-23 \cdot 10^{-5}$ liegen. Das entspricht genau dem auf S. 228 berechneten Wert von $\frac{\Delta d}{\Delta t_U}$.

Es ist somit im Prinzip auch hier möglich, mit Hilfe von bei niedrigen Temperaturen leicht zugänglichen Meßwerten ein für alle Temperaturen gültiges Schema aufzustellen, das den Dichteverlauf im Härtungszyklus bei höheren Temperaturen abschätzen läßt.

Reversible Vernetzung von Cellulose als Modell für den Einfluß einer Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften*

Von H. Reblin

Lonza AG, Basel

Summary

A modification of the method of Staudinger and Eicher was used for treating cotton fabrics with diketene. If the acetoacetylation of the cellulosic hydroxyl groups is stopped at a lower degree the structure and mechanical properties of the material remain unchanged. In a second step the acetoacetylated cotton was crosslinked by treating with different aliphatic diamines. The resulting "enamin-ketimid" bond may be hydrolysed again with dilute acids. Variations of cross-linking are possible by using material with different content of acetoacetyl groups and diamines of different chain length. The properties of the cotton fabrics have been measured before and after cross-linking (wrinkle recovery, tensile strength, saponification). The tensile strength of the treated fabrics is drastically lowered. After opening of the cross-links by hydrolysis the mechanical properties are recovered. The decrease of tensile strength therefore only depends on the cross-linking.

I. Einleitung

Vernetzungen von Cellulose spielen auch in der Technik eine Rolle, weil durch eine derartige Modifikation die Knitteranfälligkeit von Baumwolle, besonders in nassem Zustand, herabgesetzt werden kann. Es gibt daher über dieses Gebiet eine sehr große Anzahl von Veröffentlichungen, von denen im folgenden nur wenige zitiert werden können, z.B.[1-4].

Eine Vernetzung erfolgt durch verschiedenste Substanzen, wie Aldehyde, Dimethylolverbindungen, Diepoxyde, Diiscoyanate, Dimethylenverbindungen, Dihalogenverbindungen, Diaminbasen, z.B.[1-17].

Als Folge der Vernetzung, die wohl zuerst als Formalisierung von Baumwollgewebe mit Hilfe von sauren Katalysatoren durchgeführt wurde, beobachtet man auch bei Verwendung anderer Substanzen ein Absinken der Reißfestigkeit des Stoffes, z.B.[18-22]. Als Ursache dafür wurde früher eine chemische Schädigung der Faser diskutiert. Heute macht man eher physikalische Änderungen der Faserfeinstruktur für diese Erscheinung verantwortlich.

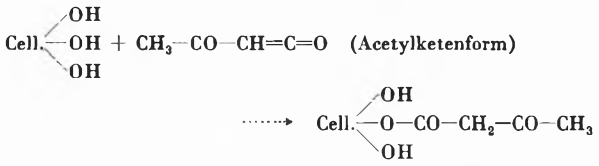
* Vorgetragen beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

[1] H. Krässig, *Chimia 22* (1968) 234.
[2] W. A. Müller und R. Swidler, *Textile Res. J. 34* (1964) 656.
[3] G. H. Nikonowich, S. A. Leontyeva und Kh. V. Usmanov, *J. Polymer Sci.* (Part C) *16* (1967) 877.
[4] G. C. Tesoro, *J. Appl. Polymer Sci. 5* (1961) 721.
[5] Th. Abend, O. A. Stamm und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1391.
[6] R. R. Benerito, R. J. Berni, D. B. McKelvey und B. G. Burgis, *J. Polymer Sci.* (Part A) *1* (1963) 3407.
[7] S. J. O'Brien und W. J. van Loo, *Textile Res. J. 31* (1961) 340.
[8] *Ind. Eng. Chem. 57* (1965) 13.
[9] D. D. Gagliari und F. B. Shippee, *Textile Res. J. 31* (1961) 316.
[10] J. D. Guthrie, *Textile Res. J. 29* (1959) 834.
[11] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, B. G. Webre und R. J. Berni, *J. Polymer Sci. 51* (1961) 209.
[12] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni und B. G. Burgis, *J. Appl. Polymer Sci. 7* (1963) 1371.
[13] C. M. Moran, S. L. Vail und J. D. Reid, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development 2* (1963) 179.
[14] W. P. Munro, *Amer. Dyestuff Rep. 51* (1962) 30.
[15] H. Sommer und F. Linke, *Textil-Rdsch. 16* (1961) 622.
[16] H. M. Ulrich, *Prakt. Chem. 14* (1963) 253.
[17] F. C. Wood, *Textil-Rdsch. 16* (1961) 726.
[18] R. Allscher, *Melliand Textilber. 43* (1962) 274.
[19] H. Dolmetsch, *Melliand Textilber. 45* (1964) 542.
[20] K. Matschat, *Textil-Rdsch. 16* (1961) 580.
[21] W. Rütticer, W. Rümens und A. Feinauer, *Melliand Textilber. 44* (1963) 296.
[22] F. H. Steiger, S. Y. Wang und M. D. Hurwitz, *Textile Res. J. 31* (1961) 327.

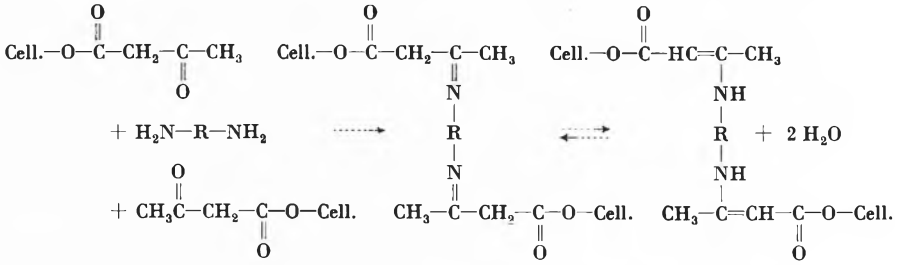
II. Vernetzung von acetoacetylierter Baumwolle mit Diaminen

Analog zu niedermolekularen Alkoholen lassen sich die freien Hydroxylgruppen der Cellulose durch Behandlung mit Diketen unter Verwendung von Katalysatoren acetoacetylieren. Als Katalysatoren sind Vertreter verschiedener Substanzklassen brauchbar, etwa Basen, wie Pyridin bzw. Alkoholate, oder auch Alkalisalze niederer Fettsäuren, wie Natriumacetat.

Die Umsetzung verläuft schematisch wie folgt:



Als Folge der Reaktionsfähigkeit der eingeführten Acetessigestergruppe ist z. B. mit Diaminen eine Vernetzung der Cellulose unter Wasserabspaltung und Bildung einer Ketimid-Enamin-Bindung möglich (Mechanismus analog zu niedermolekularen Acetoacetylverbindungen, vgl. z. B.[23]):



Umsetzungen dieser Art sind Gegenstand einer Reihe von Veröffentlichungen und Patenten gewesen[24-31]. Bis auf eine uns im Laufe unserer Untersuchungen bekanntgewordene japanische Arbeit fällt das Celluloseacetoacetat dabei in gelartiger bzw. gelöster Form an.

Wir fanden, daß sich Baumwollpopeline mit Diketen ohne Änderung der Gewebestruktur und unter nur geringfügiger Quellung acetoacetylieren läßt, wenn etwa maximal eine Hydroxylgruppe pro Glucoseeinheit verestert wird.

Ein auf diese Art modifizierter Baumwollstoff schien als Modell für eine Vernetzung aus folgenden Gründen interessant zu sein:

1. Einfache Variation der Vernetzungsdichte durch verschieden starke Acetoacetylierung.
2. Variation des Vernetzungsabstandes durch Verwendung von Diaminen mit verschiedener Kettenlänge.
3. Die bei der Vernetzung gebildete Enamin-Ketimid-Bindung läßt sich als eine Art Schiffscher Base auf schonende Art durch Behandlung mit verdünnter Säure wieder spalten, ohne daß im wesentlichen die Acetessigestergruppen dabei angegriffen werden.

Die Acetoacetylierung führten wir nach STAUDINGER[27] durch Behandlung von mercerisierten bzw. nichtmercerisierten Baumwollpopelinestücken mit Diketen in Eisessig mit Natriumacetat als Katalysator bei erhöhter Temperatur, z. B. 70 °C, durch.

Der Acetoacetylierungsgrad der Cellulose wird durch die Diketenmenge, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur bestimmt.

Der Eisessig dient als Quellmittel und sollte möglichst wasserfrei sein, da sonst die dem vorhandenen Wasser äquivalente Diketenmenge unter Bildung von CO_2 und Aceton zersetzt wird.

Die Vernetzung erfolgte durch Behandlung des acetoacetylierten Materials mit etwa 5prozentigen wäßrigen Lösungen verschiedener Diamine bei am besten leicht erhöhter Temperatur (etwa 40 °C). Wir verwendeten 1,2-Diaminoäthan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan.

Eine Lösung der Vernetzung läßt sich durch Einwirkung von verdünnter wäßriger Essigsäure gegebenenfalls unter Erwärmung erreichen. Ob eine völlige Lösung der Vernetzung gelingt, hängt sowohl vom Ausgangsmaterial als auch von den Vernetzungsbedingungen ab.

Für die Analyse der modifizierten Popeline wurden die folgenden Methoden verwendet:

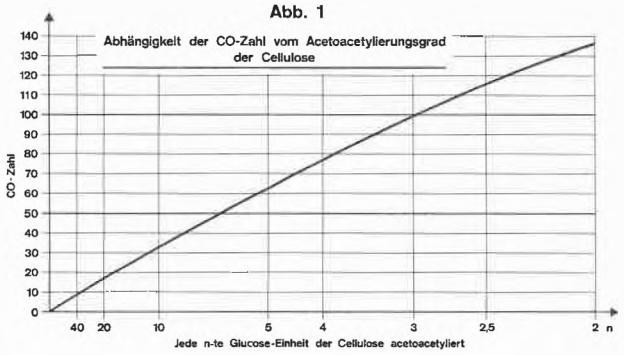
1. Bestimmung des Gehaltes an Carbonylgruppen

Wir benützten die Reaktion der in der Acetoacetylgruppe enthaltenen Carbonylgruppe mit Hydroxylaminhydrochlorid unter Titration der dabei freiwerdenden Salzsäure mit Kalilauge. Die Oxymierung geht leicht ohne Lösung des Stoffes in einer wäßrigen alkoholischen Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids beim Kochen am Rückfluß vor sich.

In den folgenden Tabellen ist zur Charakterisierung des Acetoacetylierungsgrades eine Carbonylzahl (COZ)

[23] H. HENECKA, *Chemie der β-Dicarbonylverbindungen*, Springer-Verlag, 1950.
[24] H. IIDA und J. KUWARABA, *J. Appl. Apr. 2* (1958), siehe auch *Chem. Abstr. 56* (1962) 2598.
[25] H. IIDA und K. KONISHI, *Kogyo Kagaku Zasshi 63* (1960) 860, siehe auch *Chem. Abstr. 56* (1962) 6198.
[26] G. N. KIRILLOVA und G. O. RADCENKO, *J. angew. Chem.* (Moskau) *37*/4 (1964) 918, siehe auch *Lit. Schnelld. 1964*, 8852.
[27] H. STAUDINGER und T. EICHER, *Makromol. Chem. 10* (1953) 261.
[28] D. B. Pat. 1 016 249.
[29] U. S. Pat. 2 500 029.
[30] U. S. Pat. 2 103 505.
[31] U. S. Pat. 2 521 897.

Abb. 1



angegeben. Damit werden analog zur Hydroxylzahl die mg KOH bezeichnet, die zur Neutralisation der bei der Oxymierung von 1 g acetoacetylierter Cellulose freiwerdender Salzsäure nötig sind. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen COZ und Acetoacetylierungsgrad.

Nach erfolgter Umsetzung mit Aminen sinkt die COZ acetoacetylierten Materials erwartungsgemäß wieder. Sie steigt nach der Spaltung mit Säure erneut.

2. Färbung

Den Textilchemikern sind Methoden bekannt, um mit Farbstoffmischungen chemisch verschiedenartig zusammengesetzte Fasern unterschiedlich anzufärben.

Diese Arbeitsweise erwies sich in unserem Fall als sehr leistungsfähig.

Behandelt man mit einer wäßrigen Lösung eines Rot-, eines Blau- und eines Gelbstoffes das zu untersuchende Baumwollgewebe, so hängt die resultierende Farbe des Stoffes von seinem Acetoacetylierungsgrad ab.

Unbehandelte Popeline wird z. B. blau, mit zunehmendem Acetoacetylierungsgrad ändert sich die Farbe von Violett über Rötlich bis zu gelben Tönen. Nach der Vernetzung mit Diaminen entstehen rotbraune Nuancen, der Farbton wird hier von der Art des Diamins und der Stärke der Vernetzung nur wenig beeinflußt.

Nach der Eichung mit einer Absolutmethode wie der beschriebenen Bestimmung der CO-Zahl läßt sich besonders bei tieferen Umsetzungsgraden colorimetrisch auf diese Art auch der Acetoacetylierungsgrad bestimmen.

Außerdem sind stattgefundene Verseifungen usw. leicht nachweisbar.

Dieser Farbtest war auch zum Nachweis der Einheitlichkeit der Acetoacetylierung sehr geeignet. Bei einer früheren Art der Versuchsführung, bei der die Popeline zur Acetoacetylierung auf eine Spule von rostfreien Stahlstäben aufgewickelt wurde, schwankten zunächst unerklärlicherweise sehr stark die mechanischen Eigenschaften des gleichen Materials nach der anschließenden Vernetzung. Bei der Färbung der acetoacetylierten Baumwolle vor der Vernetzung entstanden auf rotem bzw. gelblichem Grund blaue Streifen, die zeigten, daß an den Stellen, an denen der Stoff auf den Metallstäben auflag, keine Acetoacetylierung stattgefunden hatte.

Tabelle 1. Stickstoffbestimmung an acetoacetylierter Cellulose nach der Reaktion mit verschiedenen Diaminen

Acetoacetylierte Cellulose		Umgesetzt mit											
Versuch Nr.	COZ	1,2-Diaminoäthan				1,4-Diaminobutan				1,6-Diaminohexan			
		COZ nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	N-Gehalt % berechnet für Substitutionen	gefunden	COZ nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	N-Gehalt % berechnet für Substitutionen	gefunden	COZ nach Umsetzungen	N-Gehalt % berechnet für Vernetzungen	N-Gehalt % berechnet für Substitutionen	gefunden
D 98	36	1	0,88	1,73	1,1	0	0,87	1,70	1,0	1	0,86	1,67	1,0
D 106	78	7	1,68	3,23	1,8	5	1,70	3,21	1,7	5	1,66	3,11	1,8
D 58	131	53	1,82	3,38	2,1	16	2,62	4,77	2,8	12	2,62	4,68	2,7

Tabelle 2. Abhängigkeit der Eigenschaften von Baumwollpopeline von der Art der Modifizierung an zwei Beispielen

Reaktions-Nr.	Behandlung der Popeline	Versuch Nr. D 64				Versuch Nr. D 56			
		COZ	Reißfestigkeit (relativ)	Trockenknitter ∢ (relativ)	Naßknitter ∢ (relativ)	COZ	Reißfestigkeit (relativ)	Trockenknitter ∢ (relativ)	Naßknitter ∢ (relativ)
/0	Unbehandelt	0	100	100	100	0	100	100	100
/1	Acetoacetyliert	68	108	110	110	131	115	140	105
	Vernetzt mit:								
/12	1,2-Diaminoäthan	4	48	150	150	0	46	260	160
/12 E	+ 5prozentige Essigsäure	48	88	95	110	131	96	150	100
/14	1,4-Diaminobutan	3	62	150	160	39	53	260	180
/14 E	+ 5prozentige Essigsäure	58	92	110	90	105	90	170	120
/16	1,6-Diaminohexan	3	53	150	170	27	52	260	180
/16 E	+ 5prozentige Essigsäure	64	102	100	105	127	105	130	110

3. Nachweis der Vernetzung durch Stickstoffbestimmung

Für die Umsetzung der in die Cellulose durch Acetoacetylierung eingeführten Carbonylgruppen mit Diaminen bestehen verschiedene Möglichkeiten.

Das Diamin reagiert nur mit einer Aminogruppe, die zweite bleibt frei.

Die beiden Aminogruppen eines Diamins reagieren mit Carbonylgruppen im gleichen Cellulosemolekül.

Es erfolgt eine Vernetzung durch Reaktion des Diamins mit zwei verschiedenen Cellulosemolekülen.

Durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der acetoacetylierten und dann mit Diaminen umgesetzten Cellulose läßt sich zeigen, daß im geprüften Bereich mit den eingesetzten Diaminen wahrscheinlich eine Vernetzung vorliegt (Tabelle 1). Bei der Berechnung des Stickstoffgehaltes wurde der erhaltene Umsetzungsgrad der Carbonylgruppen mit den Diaminen berücksichtigt, der, wie die COZ zeigen, nicht immer 100% betrug.

III. Auswertung der Versuchsergebnisse

Auf Grund einer größeren Anzahl von Versuchen ergab sich:

Das Aussehen der Popeline ändert sich nach der Behandlung mit Diketen bei niederen Umsätzen kaum. Erst bei COZ über etwa 120 (> jede 2,5te Glucoseeinheit acetoacetyliert) tritt eine geringfügige Versteifung und leichte Gelbfärbung des Gewebes auf. Mit weiter zunehmenden Umsetzungsgraden beginnen unter starker Schrumpfung des Stoffes die einzelnen Fasern zu verkleben.

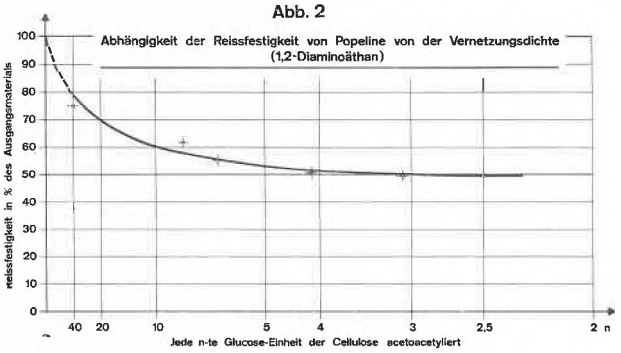
Die Acetoacetylgruppe ist durch Kochen mit 1prozentiger Sodalösung leicht verseifbar, aber wesentlich beständiger gegen 5prozentige wäßrige Essigsäure.

Die Reißfestigkeit des durch Behandlung mit Diketen modifizierten Stoffes zeigt die Tendenz, gegenüber der reinen Baumwolle geringfügig zuzunehmen, wogegen Naß- und Trockenknitterwinkel als Maß für die Knitteranfälligkeit sich durch die Veresterung nur wenig ändern (Beispiele: Tabelle 2).

Nach der Reaktion der acetoacetylierten Popeline mit Diaminen erfolgt mit steigender Vernetzung eine Versteifung, Gelbfärbung und Schrumpfung des Gewebes.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen ist im Vergleich zum unvernetzten, acetoacetylierten Stoff keine Verseifung beim Kochen mit verdünnter Sodalösung mehr zu beobachten. Dagegen tritt relativ leicht die bereits beschriebene Spaltung der Vernetzung mit verdünnter Essigsäure auf.

Abb. 2



Die Reißfestigkeit der Popeline ist unabhängig von der Kettenlänge des verwendeten Diamins bei der Vernetzung etwa jeder 40. Glucoseeinheit bereits merklich abgesunken (Abb. 2). Mit zunehmender Vernetzung nähert sie sich asymptotisch einem Grenzwert von etwa 50% der Ausgangsfestigkeit. Dagegen läßt sich mit wachsender Vernetzung zuerst eine zunehmende Erhöhung des Naßknitterwinkels, bei Vernetzungen etwa jeder 3. Glucoseeinheit der Cellulose auch eine Erhöhung des Trokkenknitterwinkels feststellen (Beispiele: Tabelle 2).

Nach der Spaltung der Vernetzung mit verdünnter Essigsäure stellen sich wieder die Eigenschaften des Gewebes vor der Vernetzung ein. Der Stoff wird weich, Naß- und Trockenknitterwinkel gehen zurück, die Reißfestigkeit zeigt die Tendenz, zuzunehmen, und erreicht in vielen Fällen den Ausgangswert vor der Vernetzung. Die Vernetzung ist also reversibel.

Aus den beschriebenen Befunden lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Wie bereits durch andere Autoren gezeigt wurde, führt die Einführung von Substituenten, hier der relativ sperrigen Acetessigestergruppe, in das Cellulosemolekül zu keinen wesentlichen Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Gewebes.

Durch die durchgeführte reversible Vernetzung der Cellulose wird einwandfrei gezeigt, daß das Absinken der Reißfestigkeit der Fasern bei gleichzeitig wachsenden Knitterwinkeln wenigstens bei der untersuchten Modifizierung eine reine Folge der Vernetzung ist.

Mein Dank gilt Herrn dipl. Chem. E. STILLI, der zum größten Teil die Versuche durchführte, den Firmen Heberlein & Co., Wattwil, und Lonzona, Säckingen, für wertvolle Ratschläge sowie die Messung der textiltechnologischen Daten und der Geschäftsleitung der Lonza AG für die Genehmigung zur Veröffentlichung der Arbeit.

Mechanismus der Entwicklung des Knittervermögens vernetzter Cellulosefasern*

Von Hans Krässig**

Summary

The article describes the mechanism of crease resistance and crease recovery for synthetic and cellulosic fibres. The possibilities of introducing crease recovery properties into cellulose fibres are discussed and specific experimental work to the problem is presented.

In this work we attempted to open the structure of cellulose fibres by partial methylation, hydroxyethylation, and by Michael addition of acrylamide. It was hoped that by the accessibility introduced by these premodifications, we could alter the effect of subsequent wash-wear finishing.

Although the studies covered a much wider range of degree of substitution than previously reported, no technically interesting effects could be observed.

However, the observation that substitution with the nonreactive methyl groups causes a much greater decrease in dry crease recovery than the introduction of the reactive hydroxyethyl substituents supports strongly the hypothesis of the importance of interlaminar cross links for the dry crease recovery. The carbamoethyl groups have an intermediate effect, reflecting their lower reactivity in the cross-linking reaction.

In all the cases, premodification slightly favours the achievement of wet crease recovery, for which apparently intralaminar or intrafibrillar binding is essential. The cross-linking responsible for wet crease recovery seems not to be hindered by the introduction of either substituent.

Die natürlichen und künstlichen Cellulosefasern weisen zahlreiche geschätzte Eigenschaften auf, die sie speziell für die textile Verwendung interessant machen. Die Entwicklung der vollsynthetischen Fasern und ihre durch den stark wachsenden Verbraucherbedarf an Textilien stetig wachsende Produktion und Verwendung hat in den letzten zwanzig Jahren die Forderung des Verbrauchers an ein Textilfasermaterial um das Charakteristikum der «Pflegeleichtigkeit» erweitert. Unter diesem Begriff werden die Forderungen nach guter Knitterresistenz bzw. Knittererholung beim Tragen und im Verlaufe von Waschvorgängen, nach schneller Trocknung und nach weitgehender Bügelfreiheit zusammengefaßt. Die Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern werden dieser Forderung in einem größeren Maße gerecht als die natürlichen und künstlichen Cellulosefasern.

Das Knitterverhalten von Chemiefasern

Um das Verhalten der verschiedenen Fasern hinsichtlich ihres Knitter- und Knittererholungsverhaltens verstehen zu können, sind einige vereinfachte Betrachtungen über den Faseraufbau unumgänglich. Im Aufbau der Faserstruktur sind die faserbildenden Makromoleküle in Kristalliten niedergelegt, deren mehrere zu Elementarfibrillen aneinandergereiht sind. Ihrer Länge wegen gehen die Makromoleküle durch mehrere Kristallite und verbindende Unordnungsbereiche hindurch. Diese Konzeption vom Bau der Elementarfibrillen wurde für den Fall der Cellulosefasern von Hess und Mitarbeitern[1] in der Weise schematisiert, wie es Abb. 1 darstellt.

Diese fibrillaren Grundelemente lagern sich zu Aggregaten höherer Ordnung zusammen und bilden in einer

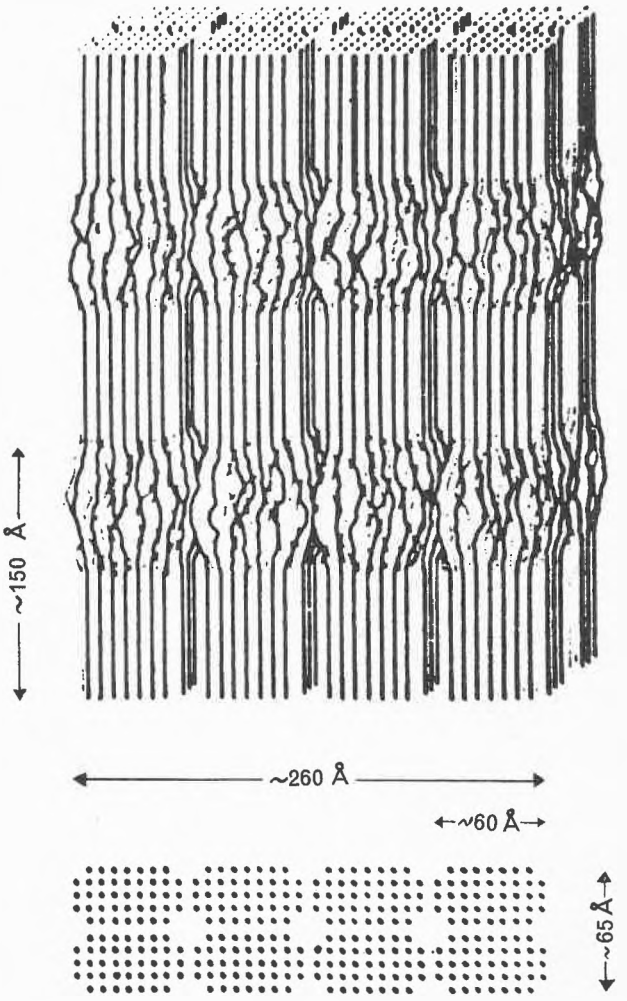


Abb. 1. Modell des Aufbaues der Elementarfibrillen nach Hess und Mitarbeitern[1]

* Vorgetragen beim 4. Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

** Adresse: Dr. Hans Krässig, Direktor Forschung und Entwicklung, Chemiefaser Lenzing AG, 4860 Lenzing O.Ö. (Österreich).

[1] K. Hess, H. Mahl und E. Gütter, *Kolloid-Z. 155* (1957) 1.

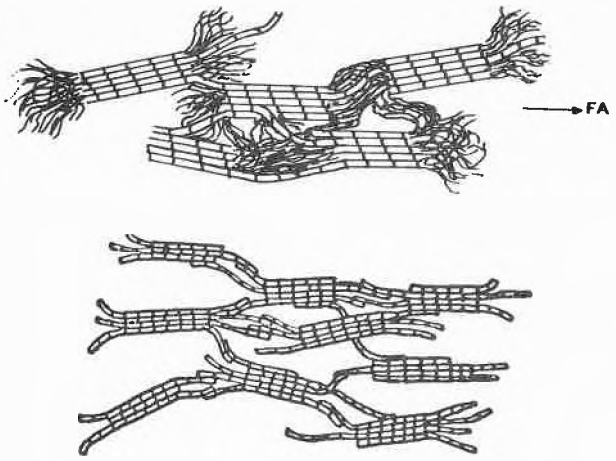


Abb. 2. Modelle des Aufbaues von Cellulosefasern
I: Fransenmizellarstruktur, II: Fibrillarstruktur

Art die Netzstruktur des Faserverbandes, wie es Abb. 2 zu veranschaulichen sucht.

Deformationsvorgänge, wie sie beim Dehnen und Reißen einer Faser oder bei der Knitterung derselben ablaufen, spielen sich vor allem sowohl in den die Kristallite innerhalb der Elementarfibrillen verbindenden Unordnungsbereichen in Form von Verschiebungen der Makromoleküle gegeneinander als auch in Form von Gleitvorgängen der Fibrillen bzw. Fibrillenaggregationen gegeneinander ab.

Der Verlagerung der Moleküle in den Unordnungsbereichen der Elementarfibrillen bzw. dem Gleiten der Fibrillen oder der Fibrillenaggregate wirken die zwischenmolekularen Bindungen entgegen. Im Falle der Cellulose oder der Polyamide werden diese durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen bzw. den Amidogruppen und im Falle der Polyester durch die Attraktionkräfte zwischen den Benzolkernen gestellt. Ihre Bindungsstärke und vor allem ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser bestimmen die Rückstellkräfte, die im Falle eines Deformationseinflusses diesem entgegenwirken bzw. eine verursachte Deformation rückgängig zu machen suchen. Von ihnen hängt es auch ab, inwieweit diese Kräfte auch beim Gebrauch bzw. der Reinigung eines Textilmaterials wirksam bleiben.

Auf Grund der hydrophoben Natur der Grundbausteine der Synthesefasern und der relativ größeren Unempfindlichkeit der bei ihnen wirksamen zwischenmolekularen Kräfte gegenüber Wasser erklärt sich die geringere Knitterneigung und das bessere Knittererholungsverhalten der Synthesefasern gegenüber den stark hydrophilen Cellulosefasern. Bei letzteren ist Wasser, soweit die geringere Packungsdichte in den intrafibrillaren Übergangsbereichen und den interfibrillaren Zwischenräumen ein Eindringen erlaubt, in der Lage, daselbst Wasserstoffbrückenbindungen zu sprengen. Dies ermöglicht molekulares und fibrillares Gleiten und ein Nachgeben gegenüber Deformationskräften, denen nur geringe Rückstellkräfte entgegenwirken. Beim Trocknen erfolgt dann eine Wiederbildung von Wasserstoffbrükkenbindungen und eine Fixierung der Deformation.

Diese spezifischen Eigenschaften der Cellulosefasern bedingt nicht nur ihr unbefriedigendes Knitterresistenz- bzw. Knittererholungsverhalten, sondern auch ihr hohes Wasseraufnahmevermögen, ihre starke Quellung und daher geringe Dimensionsstabilität und anderes mehr. Es würde zu weit gehen, in diesem Rahmen auf alle Folgerungen, die sich daraus ergeben, und auf die vor allem von den morphologischen Besonderheiten her erklärbaren Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Cellulosefasern einzugehen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Bemühungen, die Cellulosefasern stabiler gegen die Einflüsse von Wasser und anderen Quellungsmitteln zu machen, sehr weit zurückreichen.

Die Knitterechtausrüstung der Cellulosefasern

Schon in den zwanziger Jahren hat man aufgrund überwiegend empirischer Überlegungen und praktischer Erfahrung nach Mitteln zur Versteifung und Verfestigung vor allem der künstlichen Cellulosefasern gesucht. Man lernte schon vor einigen Jahrzehnten[2], daß die Cellulosefasern durch Umsatz mit mehrfach funktionellen Verbindungen, deren aktive Gruppen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu reagieren vermögen, gegen die Einflüsse der Quellung durch Wasser und andere Agentien stabilisiert werden können. Man hat in der Zwischenzeit eine Vielzahl verschiedener «Veredlungsmittel» gefunden und praktisch eingesetzt, die, wie Formaldehyd, Dimethylolcarbamate oder Dimethylolharnstoffe und letzteren verwandte Verbindungen, hydrolysierbare Vernetzungen ergeben, während chlormethylierte Glykole, Divinylsulfone, Epichlorhydrine, Epoxide und Aziridinylverbindungen hydrolysenbeständige Verbrückungen bilden.

Es soll kurz erwähnt sein, daß man sich selbst heute noch nicht allgemein einig ist, inwieweit die Wirksamkeit der Behandlung von Cellulosetextilien mit derartigen, vielfach auch mit sich selbst reagierenden Reaktionspartnern auf eine versteifende Einlagerung oder wirkliche Substitution bzw. Vernetzung zurückzuführen ist. Erst in jüngster Zeit mehren sich Beiträge, die beweisführend für tatsächliche Reaktion zwischen Cellulose und Reaktant und für die Vernetzung sprechen, wie es Zollinger und Mitarbeiter[3] für die Veredelung mit Divinylsulfonen zeigen konnten.

Eine nahezu unausweichliche Begleiterscheinung der Hochveredelung von Cellulosetextilien bis zu hohen Trockenknitterwinkeln ist jedoch eine starke Abnahme der Reißfestigkeit und der Abriebsfestigkeit. Sie ist ein-

[2] R. P. Foulds, J. T. Marsh, F. C. Wood, H. Boffey und O. Tankard (Tootal Broadhurst Lee Co., Manchester), Brit. Pat. 291473 und 291474 vom 1. Dezember 1926, ausgeführt 5. Juli 1928; u. a.

[3] Th. Abend, O. A. Stamm und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) Nr. 4, S. 1391.

Tabelle 1. Reißfestigkeitsabfall durch Säurehydrolyse mit und ohne Vernetzung

H_2SO_4 + HCHO cm³/Liter	Dauer min	Monsanto-Zahl	%R.F.
350 + 0	1	–	91
	2	–	91
	4	–	90
	8	–	80
350 + 150	1	1,7	83
	2	2,2	77
	4	3,5	60
	8	4	52

deutig eine Folge der Veredelungsbehandlung, denn die Festigkeitseinbußen sind bei analogen Behandlungen ohne das Vernetzungsmittel minimal, wie Tabelle 1 anhand eigener Ergebnisse belegt. Auch die von vielen Bearbeitern[4] festgestellte Festigkeitsregeneration nach Abziehen der Ausrüstung bzw. bei Spaltung empfindlicher Bindungen in erzielten Vernetzungsbrücken spricht deutlich hierfür. Man führt diese Festigkeitsverringerung auf die Fixierung einer an sich schon für ein gleichzeitiges und gleichmäßiges Tragen einer wirkenden Reißkraft ungünstigen Lageverteilung der Faserbausteine durch die Vernetzung zurück. Auf jeden Fall sind die Festigkeitseinbußen der Grund dafür, daß man das Problem der sogenannten «Wash and Wear»-Ausrüstung von Cellulosetextilien heute immer noch als ungelöst ansehen muß und warum sich die Baumwollindustrie und die Erzeuger von künstlichen Cellulosefasern immer noch nach besseren Veredelungsmitteln und Verfahren umsehen müssen.

Chemische Vormodifikation und Knitterechtausrüstung

Die Beobachtung, daß bei der Reaktion der Cellulose mit bifunktionellen vernetzenden Reagentien im gequollenen Zustand gute Naßknittererholung ohne besondere Festigkeitsverluste zu erreichen ist, hat dazu geführt, daß Kombinationsverfahren der Quellvernetzung und Thermokondensation mit Reaktantharzen besondere Aufmerksamkeit und Anwendung fanden. Diese Beobachtung war auch der Ausgangspunkt für die Überlegungen vieler Bearbeiter, durch strukturöffnende Vorbehandlung die nachteiligen Effekte der vernetzenden Fixierung der Cellulosefaserstruktur aufzufangen. So hatten KULLMAN und Mitarbeiter[5] in Amerika die strukturöffnende Wirkung der Vormodifikation durch Methylierung, Hydroxyäthylierung, Cyanoäthylierung und Carboxymethylierung im unteren Substitutionsbereich auf die nachfolgende Hochveredelung von Baumwollgeweben untersucht. Parallel hatten KAMOGAWA und SEKIYA[6] in Japan den Einfluß der Aufpfropfung von Acrylamid studiert. Erst in diesem Jahre wurde uns bekannt, daß auch HAWORTH und Mitarbeiter[7] in England den Einfluß der Methylierung eingehend studierten.

Da die Arbeiten von KULLMAN[5] sich nur auf relativ niedrige Substitutionsgrade beschränkten, war unsere erste Zielsetzung daraufhin gerichtet, abzuklären, inwieweit höhere Substitutionsgrade und damit verbundene stärkere Strukturöffnung die Möglichkeit boten, das Festigkeits-Knittererholungs-Verhältnis zu verbessern. Zum anderen erwarten wir von einem Vergleich der Wirkungsweise reaktiver und nichtreaktiver Substituenten einen Beitrag zur Frage des Mechanismus der Knittererholung.

DU PRÉ[8] hatte 1959 postuliert, daß die zwischenlaminaren Räume von besonderer Bedeutung für die Entwicklung von Knitterresistenz seien. REEVES und Mitarbeiter[9] hatten kurz darauf ein Konzept entwickelt, nach dem die Vernetzungen, die die Trockenknittererholung bedingen, in den leicht zugänglichen Bereichen der Faser vorliegen. Die Vernetzungen, die Naßknittererholung bedingen, hingegen seien in den Übergangsbereichen zwischen den zugänglichen und den unzugänglichen kristallinen Regionen zu suchen. ROLLINS, TRIPP und Mitarbeiter[10] schlossen aufgrund von Löslichkeitsstudien und elektronenmikroskopischer Untersuchungen, daß die Vernetzungen, die bei der altherkömmlichen Hitzekondensation entstehen, zu starken interlaminaren und interfibrillaren Verknüpfungen führen, die bei Vernetzungen im gequollenen Zustand nicht zu beobachten sind. Erstere Verfahrensart führt bekanntlich zu ausgezeichneter Trocken- und geringerer Naßknittererholung, während die Vernetzung im gequollenen Zustand erfahrungsgemäß nur gute Naßknittererholung zur Folge hat. Die Arbeiten von PRETT[11] über den Einfluß des Wassergehaltes auf den Effekt der Vernetzung sind ein gutes Modellbeispiel.

In unserer Arbeit, die wir zusammen mit unseren Mitarbeitern MÜNZEL und SCHENKEL[12] durchführten, haben wir zunächst den Einfluß der Methylierung, der Hydroxyäthylierung und der Carbamidoäthylierung in dem Substitutionsbereich bis maximal einem Substituenten pro Glucosegrundeinheit auf die Eigenschaften von Baumwollgeweben untersucht.

[4] D.D.GAGLIARDI und I.J.GRUNDFEST, *Melliand Textilber. 31* (1950) 31; *Textile Res. J. 20* (1950) 180. HJ.REBLIN, *Chimia 22* (1968) 230.

[5] R.M.H. KULLMAN, J.G. FRICK jr., R.M. REINHARDT und J.D. REID, *Textile Res. J. 31* (1961) 877.

[6] H.KAMOGAWA und T.SEKIYA, *Textile Res. J. 31* (1961) 585.

[7] S.HAWORTH, J.G.ROBERTS und R.N.ROBINSON, *Textilveredlung 2* (1967) 361.

[8] M.DU PRÉ jr., *Textile Res. J. 29* (1959) 151.

[9] W.A.REEVES, R.M.PERKINS und L.H.CHANCE, *Textile Res. J. 30* (1960) 179.

[10] M.L.ROLLINS, A.T.MOORE und V.W.TRIPP, *Proceedings of the 44th International Conference on Electron Microscopy*, Berlin 1958, Vol.4 (1960) S.712. V.W.TRIPP, A.T.MOORE, I.V.DE GRUY und M.L.ROLLINS, *Textile Res. J. 30* (1960) 140. V.W.TRIPP, A.T. MOORE und M.L.ROLLINS, *Textile Res. J. 31* (1961) 295.

[11] K.PRETT, *Melliand Textilber. 46* (1965) Nr.1, S.73.

[12] F.MÜNZEL, J.SCHENKEL und H.KRÄSSIG, *Textile Res. J. 36* (1966) Nr.3, S.230.

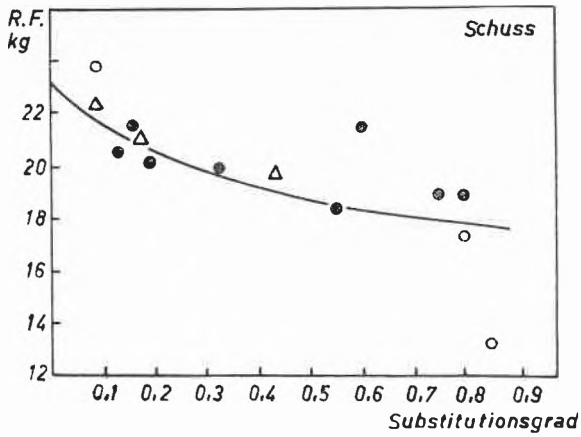


Abb. 3. Abfall der Reißfestigkeit von modifizierten Baumwollgeweben in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad (○ = Methyl-, ● = Hydroxyäthyl- und △ = Carbamidoäthylsubstitution)

Bezüglich der experimentellen Methodik der Einführung der verschiedenen Substituenten, der Vermeidung von Verhornungseffekten, der Bestimmung der Substitutionsgrade und der Messung der mechanischen Eigenschaften und des Knittererholungsvermögens kann hier nicht eingegangen werden. Hierzu möchten wir auf unsere im Jahre 1966 im *Textile Research Journal* veröffentlichte Arbeit[12] verweisen.

Wie Abb. 3 veranschaulicht, wird die Gewebereißfestigkeit im konditionierten Zustand durch die drei verschiedenen Modifikationsarten in gleicher Weise geringfügig erniedrigt. Die Einreißfestigkeit wird praktisch nicht verändert. Die Naßknittererholung wird durch alle drei Modifikationsarten mit zunehmendem Substitutionsgrad deutlich angehoben, wie aus Abb. 4 hervorgeht. Grundsätzlich verschieden wirken sich die drei Modifikationsarten auf die Trockenknittererholung der ansonsten unbehandelten Gewebe aus. Die Einführung des nicht reaktiven und zur Teilnahme an Wasserstoffbrückenbindungen unbefähigten Methylsubstituenten erniedrigt (Abb. 4) drastisch die Trockenknittererholungstendenz. Demgegenüber verändert die Einführung der reaktiven, zur Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Hydroxyäthyl- und Carbamidoäthylsubstituenten die Trockenknittererholungstendenz der Gewebe kaum.

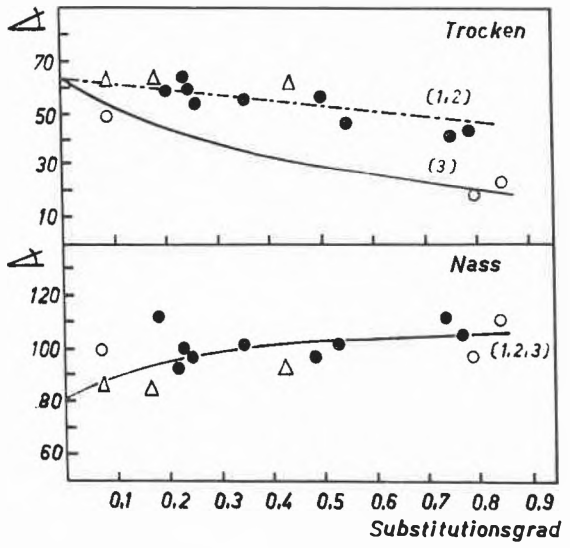


Abb. 4. Beeinflussung der Knittererholung von Baumwollgeweben durch verschiedene chemische Vormodifikation. (1) ● = Hydroxyäthylierung, (2) △ = Carbamidoäthylierung, (3) ○ = Methylierung

Da alle diese Modifikationsreaktionen zumindest in dem von uns geübten Bereich überwiegend topochemisch, d. h. von den Fibrillenoberflächen nach innen, fortschreiten, dürfen wir annehmen, daß die Einführung der Methylgruppen die Zahl der zur interfibrillaren Wasserstoffbrückenbildung an der Oberfläche der Fibrillen verfügbaren Hydroxylgruppen verringert. Dadurch wird das fibrillare Gleiten bei der Einwirkung mechanischer Kräfte erleichtert und die Entwicklung von der Knitterung entgegenwirkenden Rückstellkräften reduziert.

An den so in verschiedenem Maße vormodifizierten Geweben führten wir dann mit verschiedenen Reaktantharzen mittels der Methodik der Imprägnierung, Trocknung und Thermofixierung in Gegenwart saurer Katalysatoren Hochveredelungen durch und untersuchten danach die mechanischen Eigenschaften und die Knittererholungscharakteristika. Bezüglich der Gewebereißfestigkeit im konditionierten Zustand wurde, wie Abb. 5 zeigt, je nach der Höhe des erreichten Trockenknitterwinkels der übliche Abfall von etwa 40 bis 60% festgestellt.

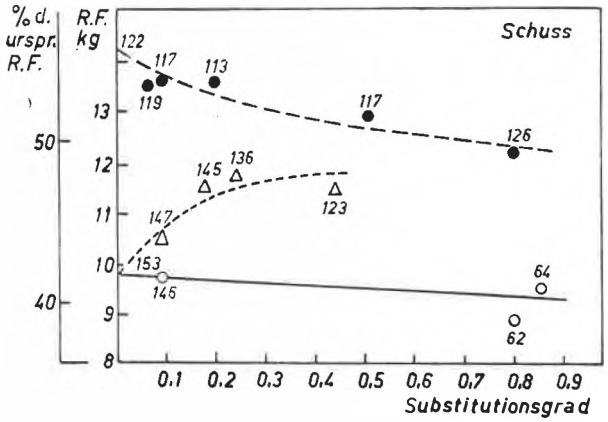


Abb. 5. Beeinflussung der Reißfestigkeit harzausgerüsteter Baumwollgewebe durch verschiedene chemische Vormodifikation (Zahlen = erreichte Trockenknitterwinkel)

——○—— Methylierung; Dimethylolmethylcarbamat
– –●– – Hydroxyäthylierung; Dimethylolpropylenharnstoff
– – –△– – – Carbamidoäthylierung; Dimethylolmethylcarbamat

Bei etwa gleichbleibendem Trockenknitterwinkel wirkt sich die Hydroxyäthylierung in keiner Weise verbessernd auf die Reißfestigkeit nach der Hochveredelung aus. Dasselbe gilt für den Effekt der Vormethylierung,

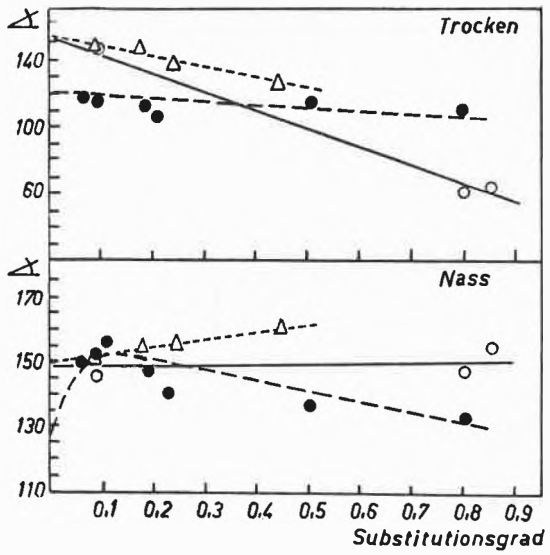


Abb. 6. Beeinflussung der Knittererholung harzausgerüsteter Baumwollgewebe durch verschiedene chemische Vormodifikationen

——o—— Methylierung; Dimethylolmethylcarbamat
– –●– – Hydroxyäthylierung; Dimethylolpropylenharnstoff
– – –△– – – Carbamidoäthylierung; Dimethylolmethylcarbamat

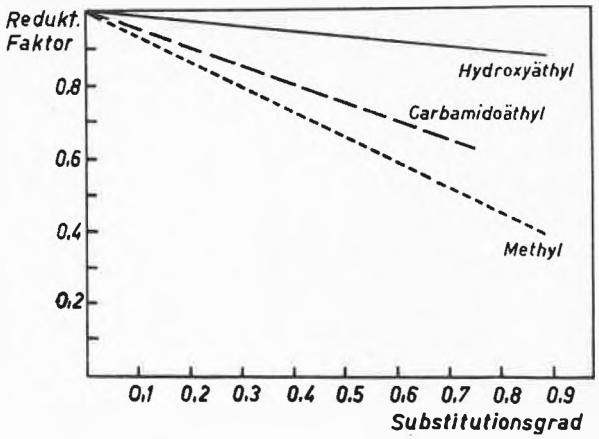


Abb. 7. Vergleich der Reduktion der Trockenknittererholung harzausgerüsteter Baumwollgewebe in Abhängigkeit von verschiedener chemischer Vormodifikation

$$\text{Reduktionsfaktor} = \frac{\text{KEW (modifiziert + ausgerüstet)} - \text{KEW (modifiziert)}}{\text{KEW (ausgerüstet)} - \text{KEW (unbehandelt)}}$$

besonders wenn man bedenkt, daß der erreichbare Trockenknitterwinkel stark absinkt. Lediglich bei den teilweise carbamidoäthylierten Proben war eine Tendenz zur Verringerung des Festigkeitsverlustes zu bemerken. Zwar dürfte auch dieser eher auf dem reduziertem Vernetzungsgrad beruhen, der sich in der Erniedrigung der Trockenknitterwinkel zeigt.

Die Naßknittererholung der vormodifizierten und anschließend veredelten Geweben ist unabhängig vom Grade der Vormodifikation und zeigt, wie aus Abb. 6 hervorgeht, eher leicht ansteigende Tendenz. Bezüglich der Entwicklung guter Trockenknittererholung wirkt sich steigender Substitutionsgrad an Hydroxyäthylgruppen kaum störend aus. Der weniger reaktive Carbamidoäthylsubstituent und noch mehr der unreaktive Methylsubstituent dagegen hindern die Entwicklung guter Trockenknittererholung. Ihre Gegenwart an den Oberflächen der Fibrillen verringert wahrscheinlich nicht nur die Zahl der mit den Reaktantharzen reagierbaren Hydroxylgruppen, sondern führt auch zu einer Vergrößerung der interfibrillaren Abstände, die der Überbrückung durch den Vernetzer entgegenwirkt.

Die Errechnung eines Reduktionsfaktors für den Trockenknitterwinkel mittels der bei Abb. 7 angeführten Formel, die den Einfluß der Veränderung des Trockenknitterwinkels der Gewebe durch die Vormodifikation mitberücksichtigt, zeigt den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Ausbildung der Trockenknittererholung besonders deutlich auf. Abb. 7 illustriert weiter, daß sich Methyl- und Carbamidoäthylsubstituenten, die sich bezüglich der Veränderung der Trockenknittererholungseigenschaften der Gewebe verschieden verhielten, wegen ihrer fehlenden bzw. geringfügigen Reaktivität gegenüber den Reaktantharzen grundsätzlich anders als der reaktive Hydroxyäthylsubstituent verhalten.

Schlußfolgerung

Auf Grund dieser Ergebnisse halten wir die Schlußfolgerung für gerechtfertigt, daß für die Trockenknittererholung vor allem interfibrillare Vernetzungen, d.h. solche von Fibrillenoberfläche zu Fibrillenoberfläche, notwendig sind. Durch die überwiegend topochemische Einführung unreaktiver Substituenten und durch Quellung wird die Bildung solcher Vernetzungen besonders behindert. Demgegenüber scheint die Naßknittererholung auf der Einführung intrafibrillarer Vernetzungen, d.h. solchen in den zugänglichen Verbrückungsbereichen zwischen den die Fibrillen aufbauenden Kristalliten, zu beruhen. Diese Bereiche sind Quellungs- und Reaktionsmitteln wohl zugänglich, werden jedoch von diesen wesentlich weniger verändert bzw. langsamer angegriffen als die interfibrillaren Räume.

Bei der Erarbeitung der Ergebnisse dieser Arbeit haben die Herren Dr. F. MÜNZEL und Dr. H. J. SCHENKEL mitgewirkt.

Der Autor möchte diesen Kollegen für ihre wertvolle und stimulierende Mitarbeit recht herzlich danken.

Die Arbeiten wurden in den Laboratorien der INRESCOR, Internationale Forschungsgesellschaft, Schwerzenbach ZH (Schweiz), durchgeführt.

Synthesis and Properties of Hydrophilic Gels*

By D. Lím

Institute of Macromolecular Chemistry
Czechoslovak Academy of Science, Prague

Three-dimensional hydrophilic gels may principally be considered in terms of the respective linear polymers, modified so as to form a three-dimensional network. The final product possessing the three-dimensional structure is obtained in the two usual ways for preparing crosslinked systems,[1] namely by crosslinking linear macromolecules or by polyreactions of low molecular weight compounds. Formation of three-dimensional networks may occur either by chemical or by physical crosslinking.[2] Whereas the network structure of hydrophilic gels may be formed in the same manner as in non-hydrophilic gels, the hydrophilic character may be achieved by the introduction of corresponding groups into a preformed network. This prodecure is e.g. very frequently applied in the case of ion exchangers.

The development of experimental procedures leading to the formation of three-dimensional networks poses minor problems as compared to the difficulties encountered in characterization studies. Reaction mechanisms and properties of networks can only be explained when the real number of crosslinks and their behaviour in the network are known. In particular, it is more difficult to explain the influence of physical than that of chemical cross-links on the properties of a network.

It is also difficult to find a correlation between macroscopic behaviour and relationships valid for molecular dimensions. This problem is overcome only by making certain assumptions. In the present light of knowledge, polymerization of low molecular-weight components is probably the most adequate tool to investigate the structural relationships of strongly polar three-dimensional systems.

To demostrate these aspects some results of studies of hydrophilic gels will be presented. The conclusions may be considered to a certain extent as more generally valid.

The system studied was diglycol monomethacrylate, cross-linked with a small amount of glycol dimethacrylate in water solution.[3] The experimental variables are the change in the concentration of the two monomers and the change of the amount of free vinyl groups attached to the three-dimensional product. Furthermore it is necessary to evaluate the contribution of chain transfer and intramolecular cyclisation reaction, the result of which is a change in the amount of cross-links compared to the value calculated from the concentration changes of vinyl groups. The advantages of this system are its chemical stability and the possibility of determining the amount of free vinyl groups even in the case of a small amount of crosslinking agent. This system can be defined satisfactorily not only kinetically over the entire range of conversion, but also by relationships describing the behavior of the network formed. The determination of pendant vinyl groups has been effected by UV spectroscopy in the aqueous system making use of the properties of the conjugated system in the monomer molecule against unconjugated carbonyl groups of the polymer substances. UV spectroscopy in this case is only a relative method.

For the initial rate of polymerization R_p in 20–90% water solution the following relationship is valid:

$$R_p = K \cdot M^{0,6} \cdot I^{0,5},$$

where M and I are the concentrations of monomer and initiator, resp. and K a constant.

The low order of monomer concentrations may be explained by inferior solvent properties of water for the polymer. With increasing amounts of water in the monomer mixture the mutual accessibility of the chains decreases. The result of this interaction is the relative decrease of the termination rate in the reaction system.

The amount of intramolecular cyclization has been obtained from the dependence of swelling on the amount of solvent in the initial polymerization mixture. Of the crosslinking agents studied (glycol dimethacrylate, diglycol dimetharcrylate, triglycol dimethacrylate), glycol dimethacrylate shows no significant change in intramolecular cyclization up to about 30% water in the monomer mixture. Since glycol dimethacrylate represents a hydrophobic compound, it is possible to assume that this behaviour is due to the formation of association crosslinks. The contribution of this effect to the observed swelling behaviour was studied by replacing a part of the glycol methacrylate by methyl methacrylate at constant amount of glycol dimethacrylate. Glycol dimethacrylate has been considered to correspond approximately to a doubled methyl methacrylate in this respect. It has been shown that the contribution of physical cross-links corresponds to about 5% of the overall value measured.

In this way it was possible to determine the participation of all reactions, which was necessary for evaluation of cross-linker utilization.

* 4th Symposium "Makromolekulare Stoffe", September 7/8, 1967, Brunnen (Switzerland).

[1] W. Funke, *Chimia 22* (1968) 111.

[2] H.-G. Elias, *Chimia 22* (1968) 101.

[3] J. Kopeček, J. Jokl and D. Lím, Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie, Prag 1965, *J. Pol. Sci.*, Part C (in press).

The three-dimensional network has been characterized by combination of deformation behaviour as well as equilibrium swelling. By investigation of these properties during the course of polymerization it was possible to express the formation of cross-links as a function of conversions.

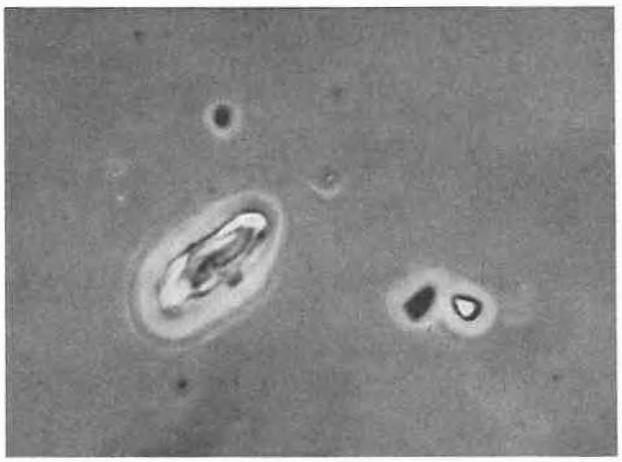
At practically 100% conversion about 10–15% of pendant vinyl groups remain unreacted. The validity of the results obtained has been verified by additional facts. The contents of vinyl groups in the system methyl methacrylate-glycol dimethacrylate determined spectroscopically in the near-infrared region (NIR) and obtained by extrapolation to equal amounts of cross-linker in this system also leads to approximately 10% unreacted pendant vinyl groups.[4] NIR spectroscopy is an absolute method in contrast to the above mentioned UV spectroscopy.

The procedure suggested is satisfactory as a theoretical background for practical applications of hydrophilic gels of this type. The derivation of more detailed relationships is complicated, since it is difficult to estimate the homogeneity of the three-dimensional network as far as the distribution of cross-links is concerned. There are several facts which may lead to the conclusion that even a homogeneous three-dimensional polymer contains non-randomly distributed cross-links.

It can be shown that the process of three-dimensional polymerization is influenced by the solvent. Three-dimensional polymerization has a homogeneous character in a good solvent, whereas in a bad solvent separation of the polymer phase may result, in analogy to precipitation polymerization of linear macromolecules. Therefore, a state may exist, in which phase separation does not yet occur macroscopically while the network density is non-uniform. For this study the system glycol monomethacrylate glycol dimethacrylate water is suitable.[5] At normal rates this system is homogeneous up to about 50% water in the initial mixture. From more diluted monomer solution polymer phase separates, leading to a porous polymer product. Even under the conditions for the formation of homogeneous networks, formation of distinct, macroscopic, heterogeneous particles appearing as white spots in the clear gel occurs, if one works with very low polymerization rates.

The very early formation of these particles may be observed under the light microscop using the phase contrast technique. By this method it is possible to observe heterogeneous particles even at so low conversions, where the still thin gel seems to be optically clear. Figures 1 and 2 illustrate the process of growing of such particles. Polymerization has been followed in a Koch's microscopic chambre.

The fact, that this observation has been made with methacrylic acid esters, which generally show a low tendency for popcorn polymerization,[6] seems to justify the conclusions, that unstatistical distribution of cross-links in a three-dimensional polymer may be a general phenomenon, which is profoundly influenced by the choice of conditions (amount of cross-linker, polymerization, properties of monomer, rate of polymerization, amount and properties of the solvent).



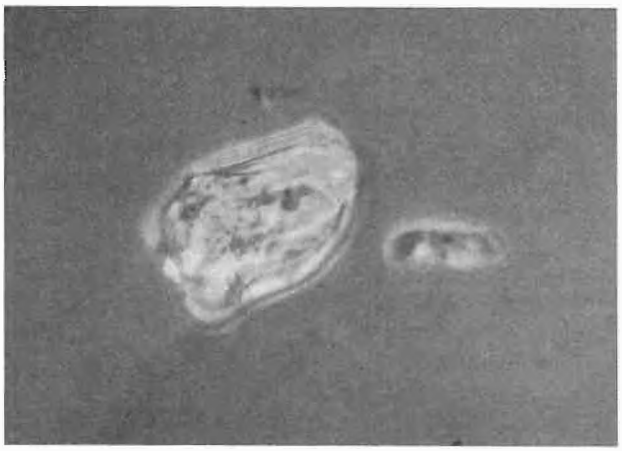


Fig. 1 and 2: Heterogeneities in 60% water solution of glycol monomethacrylate cross-linked with 1% glycol dimethacrylate. Initiator 1% diisopropyl percarbonate, 20°C. Situation after 15 (Fig. 1) and 100 min (Fig. 2). 120 × magnified using phase contrast

The generation of a very low number of radicals in a non-ideal solvent leads, due to the low rate of termination, to coils of macromolecules which are more compact than random. By fixing the coils in an three-dimensional network conditions favor the decrease of termination and accelerated continuation of the process. One may therefore conclude that, even in the case of a fast and seemingly homogeneous polymerization, irregular distribution of cross-links cannot be excluded. This phenomenon may affect other properties of the system.

[4] J. Jokl, J. Kopeček and D. Lím, *J. Pol. Sci.*, Part A (in press).
[5] J. Kopeček and D. Lím, paper submitted to *J. Pol. Sci.*, Part C.
[6] J. W. Breitenbach, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Paris 1963, *J. Pol. Sci.*, Part C (1960) No 4, P. 117.

Zur Phasentrennung von Polymergemischen*

Von O. Fuchs

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brünig, Frankfurt am Main, Hoechst (BRD)

Gemische aus zwei verschiedenen Polymeren in einem gemeinsamen Lösungsmittel sind in den weitaus meisten Fällen miteinander unverträglich. Diese Unverträglichkeit äußert sich in einer starken Trübung beim Ansetzen der Mischung; beim Stehenlassen des Gemisches bilden sich zwei Schichten. Wird die trübe Mischung mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnt, so verschwindet ab einer bestimmten Gesamtkonzentration c_{kr} die Trübung, da die Polymeren ab c_{kr} und darunter miteinander verträglich sind. Für den Zusammenhang zwischen c_{kr}, dem Polymerisationsgrad und der Natur des Lösungsmittels hatten wir früher[1] eine Beziehung angegeben.

Im Prinzip treten bei Polymermischungen im festen Zustand die gleichen Entmischungsvorgänge infolge der Unverträglichkeit auf; allerdings ist hier ein Zusammenfließen zusammengehöriger Mikrophasen unter Bildung von zwei getrennten Phasen wegen der hohen Viskosität nicht möglich.

Über die Zusammensetzung der oberhalb c_{kr} in Lösung entstehenden zwei Phasen und über deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ist bisher wenig bekanntgeworden. Wir untersuchten daher, in welcher Weise sich zwei Polymere, die in demselben Lösungsmittel gelöst sind, hinsichtlich Menge und Molekulargewicht auf beide Phasen verteilen. Die Versuche wurden bei 20 °C unter Verwendung von Polystyrol und Polyvinylacetat ausgeführt, da diese beiden Polymeren, die ja in beiden Schichten enthalten sein können, sich gut wieder voneinander trennen lassen; diese Trennung wurde jeweils für beide Schichten ausgeführt. Variiert wurden bei diesen Versuchen: das Mischungsverhältnis beider Polymerer im Verhältnis 1:15 bis 15:1 Gewichtsteile; das Molekulargewicht M_w des Polyvinylacetats (110000, 273000 und 10^6, M_w des Polystyrols betrug je 300000); die Gesamtkonzentration (5,0 bis 7,7%, wobei beide Polymere in gleichen Mengen vorlagen); die Natur des Lösungsmittels (Verwendung von Benzol, Dimethylformamid und Toluol). Die Lösungsmittel waren so ausgewählt, daß der Solvatationsgrad für die beiden Polymeren möglichst verschieden war.

Es wurde so gefunden: Jede Schicht enthält sowohl Polyvinylacetat als auch Polystyrol. Bei der Phasentrennung findet eine Fraktionierung beider Polymerer nach dem Molekulargewicht statt. Die Verteilung der Polymeren auf die zwei Schichten nach Menge, Molekulargewicht und Konzentration der Polymeren wird außer von der Ausgangskonzentration, von den Molekulargewichten der Ausgangspolymeren und von deren Mengenverhältnis auch von dem unterschiedlichen Solvatationszustand der Makromoleküle in den einzelnen Lösungsmitteln bestimmt. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus *p*-Xylol und Dimethylformamid zum Lösen des Polymerenpaares findet zusätzlich eine teilweise Trennung auch der Lösungsmittel auf beide Schichten statt, wobei der Trennungsgrad ebenfalls durch die Solvatationsverhältnisse geregelt wird. Der spezifische Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf den Trennvorgang konnte auch für die Mischung aus Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid in den beiden Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Dimethylformamid festgestellt werden.

Insgesamt zeigen die Versuche, daß bei der Phasentrennung erwartungsgemäß eine Überlagerung mehrerer Verteilungsgleichgewichte in beiden Phasen (Solvatationsgleichgewichte zwischen den Makromolekülen und den Lösungsmittelmolekülen, Gleichgewicht der Verteilung beider Polymerer nach deren Molekulargewicht und nach deren Menge, Volumengleichgewicht zwischen beiden Schichten) vorliegt, wodurch die Erscheinungen recht kompliziert werden und sich daher auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials nur zum Teil vom molekularen Standpunkt aus deuten lassen.

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz). Zusammenfassung. Der Vortrag erscheint *in extenso* im Band 1, Heft 1 der *Angewandten Makromolekularen Chemie*.

[1] O. Fuchs, *Makromol. Chem. 90* (1966) 293.

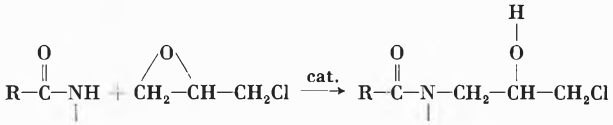
Synthèse de nouvelles N-glycidylamides cycliques[1]

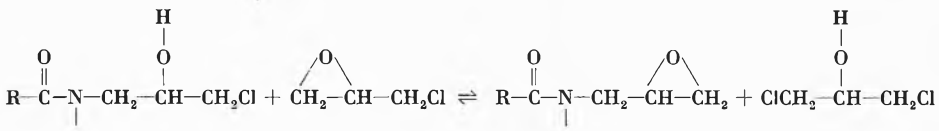
Par D. Porret

CIBA Société Anonyme, Bâle

Le mécanisme de la synthèse de nouvelles N-glycidylamides, à partir d'amides cycliques comme l'éthylènurée, la propylènurée, les hydantoïnes et de l'épichlorhydrine, en présence d'un catalyseur, à été étudié.

La glycidylation d'un groupe amide à caractère acide se fait en deux étapes:





La première réaction est irréversible alors que la seconde conduit à un équilibre. L'équilibre peut être déplacé vers la droite en utilisant un grand excès d'épichlorhydrine ou en décomposant la dichlorhydrine formée au moyen d'un alcali.

Les formules et les propriétés des nouvelles combinaisons sont indiquées dans le tableau (p. 243).

Certaines des nouvelles combinaisons sont solubles dans l'eau et permettent de nouvelles applications dans le domaine des textiles et de la construction.

[1] Extrait de la Conférence présenté au 4e Symposium «Makromolekulare Stoffe», 7 et 8 septembre 1967, à Brunnen (Suisse). Voir *Makromol. Chem. 108* (1967) 73.

Beitrag zur Konstitutionsaufklärung vernetzter Cellulose*

Von S. Patel, S. Ramanathan, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Kurzreferat[1]

Die Vernetzung von Cellulose in Baumwollgeweben spielt heute zur Herstellung pflegeleichter Textilien eine außerordentlich große Rolle. Da über die chemische Konstitution dieser Produkte relativ wenig bekannt ist, wurden Baumwollfasern nach verschiedenen technischen Verfahren (Form W, Form D, Form V usw.) mit Formaldehyd behandelt und die Reaktionsstellen an den Anhydroglucoseeinheiten durch anschließenden geeigneten Abbau bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die formalisierte Cellulose zunächst permethyliert, dann säurehydrolytisch abgebaut (wobei die Cellulose-Formaldehyd-Bindungen gespalten werden), die erhaltenen methylierten Glucosen zu den entsprechenden Sorbitderivaten reduziert, die freien Hydroxylgruppen durch geeignete Reagentien blockiert (Trimethylsilanchlorid, Essigsäureanhydrid, Trifluoressigsäureanhydrid) und die Verbindungen anschließend gaschromatographisch getrennt und quantitativ durch Vergleich mit Modellsubstanzen bestimmt.

Die folgende Tabelle 1 enthält einige Resultate. Sie zeigen, daß für verschiedene Applikationsbedingungen des Formaldehyds erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen der Cellulose bestehen. Außerdem ergibt sich, daß die Vernetzungsbrücken durchschnittlich mehr als eine Methylengruppe enthalten[2].

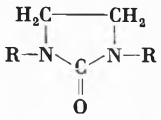
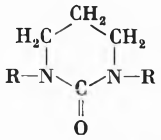
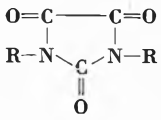
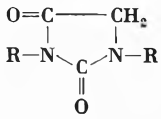
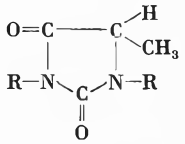
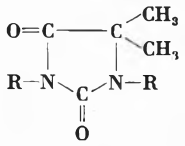
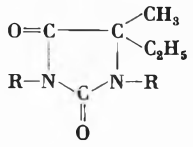
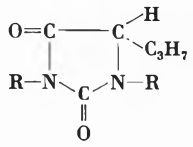
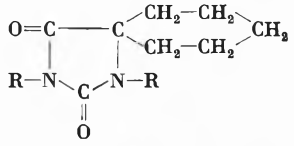
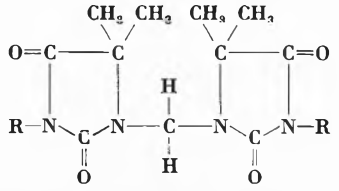
Tabelle 1. Gaschromatographische Analyse der Abbauprodukte permethylierter Cellulose-Formale

Applikationsmethode	Form D	Form V	Form W		
% CH_2O	3,51	4,20	3,48	1,30	1,00
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,8	0,9	0,5	0,7	0,1
2,3,6-Trimethylsorbit	79,7	76,3	83,5	89,3	91,0
3,6-Dimethylsorbit	3,2	3,4	2,4	2,2	2,0
2,6-Dimethylsorbit	1,4	2,0	0,9	0,6	0,5
2,3-Dimethylsorbit	10,0	10,9	8,0	4,9	5,3
6-Monomethylsorbit	1,9	3,8	3,4	1,5	0,6
2-Monomethylsorbit	0,9	0,8	0,3	0,2	0,2
3-Monomethylsorbit	1,4	1,0	0,6	0,3	0,2
Sorbit	0,7	0,9	0,4	0,3	0,1

[1] Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz). Vollständige Fassung vgl. *Textilveredlung 2* (1967) 712.

[2] Vgl. S. Patel, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm und H. Zollinger, *Textile Res. J.*, erscheint April 1968.

Tableau 1. N-glycidylamides préparées et leurs propriétés (R = $CH_2-CH-CH_2$ avec O)

Amides cycliques (matières premières)	Substances époxydées obtenues	Teneur en groupes époxydes équivalents/kg (équivalents/mole calc. 2,0)	Etat de la résine, viscosité (cp) Point de fusion	Solubilité dans l'eau à 20 °C
Ethylènurée		8,4	900 cp	en toutes proportions
Propylènurée		5,2	résine très visqueuse	solution trouble
Acide parabanique		4,3	résine très visqueuse	en toutes proportions
Hydantoïne		5,95	9000 cp	en toutes proportions
5-Methylhydantoïne		7,3	2500 cp	en toutes proportions
5,5-Diméthylhydantoïne		8,3	produit pour 73 °C	25%
5,5-Méthyléthylhydantoïne		7,10	3500 cp	peu soluble
5-Propylhydantoïne		7,50	3600 cp	< 1%
5,5-Pentamethylène-hydantoïne		5,61	résine solide	< 1%
Méthylène-bis-5,5-diméthyl-hydantoïne		5,25	produit pur 147 °C	0,6%

KURZE MITTEILUNGEN

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

Säurekatalysierte Reaktionen an Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin*

Summary

The acid-catalysed reactions of cryptoxanthin and isocryptoxanthin in 0,01 N HCl in chloroform are being investigated. In O_2-free medium two major products have been isolated: dehydro-retro-carotene and a mono-dehydro-carotene. The reaction is found to be influenced by oxygen and unidentified oxydation products are formed.

Einleitung

Über die säurekatalysierte Reaktion an Carotinoiden sind eine Reihe von Arbeiten erschienen[1,2,3,4]. Die Reaktion wird zum Teil als Nachweisreaktion für funktionelle Gruppen verwendet (Hydroxylgruppen, Epoxygruppen). Es fehlen bis heute klare Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, da die experimentellen Daten häufig nicht übereinstimmen und die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Lösungsmittel zusätzliche Unklarheiten schafft. So beschreiben verschiedene Arbeitsgruppen die Abspaltung von allylständigen OH-Gruppen in Chloroform/HCl 0,01-*n* als eine spezifische Reaktion, die als Nachweis für diese Gruppen verwendet werden kann. Demgegenüber konnten wir klar zeigen, daß auch bei nicht-allylischen OH-Gruppen eine Reaktion eintritt. Um klare Vorstellungen über den Reaktionsverlauf zu gewinnen, untersuchten wir möglichst einfach gebaute Carotinoide. Als erstes bearbeiteten wir Kryptoxanthin, welches eine nicht-allylische, und Isokryptoxanthin, welches eine allylische OH-Gruppe trägt.

Der Einfluß des Sauerstoffes auf die säurekatalysierte Reaktion

Enthält das Lösungsmittel Sauerstoff, so entsteht bei der säurekatalysierten Reaktion bei allen untersuchten Carotinoiden eine Anzahl von zum Teil instabilen Oxydationsprodukten. Dabei spielt der Sauerstoff im überstehenden Gasraum keine maßgebende Rolle. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel reagiert selbst das β-Carotin, welches als säurestabil angesehen wird, und zeigt nach zwei Stunden auf dem Dünnschichtchromatogramm bereits rund zehn Zonen. Diese Zahl erhöht sich bei längerer Reaktionsdauer noch beträchtlich. Die Oxydationsvorgänge spielen sich nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure und Sauerstoff ab. Die Abhängigkeit der Reaktion vom Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels ist insofern von Bedeutung, als sich zeigt, daß sich neben der eigentlichen säurekatalytischen Reaktion eine säurekatalysierte Oxydation abspielen kann. Führt man aber den Versuch im sauerstofffreien, säurehaltigen Lösungsmittel durch, so erscheint nach der gleichen Reaktionszeit nur eine Zone, die dem *cis-trans*-Isomerengemisch entspricht, während im neutralen Lösungsmittel keine Isomerisierung eintritt.

Wir beschränkten uns in der Folge auf die Untersuchung der Reaktion in sauerstofffreien Lösungsmitteln.

Die säurekatalysierte Reaktion von Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin in Chloroform/HCl 0,01-*n*

Kristallisiertes Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin wurden in Chloroform/HCl 0,01-*n* unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur umgesetzt. Bei Kryptoxanthin beträgt der Umsatz in 60 min etwa 60%, bei Isokryptoxanthin in 15 min 100%. Die Trennung erfolgte dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumoxyd G, wobei als Laufmittel Petroläther verwendet wurde. Es zeigte sich folgendes Chromatogramm:

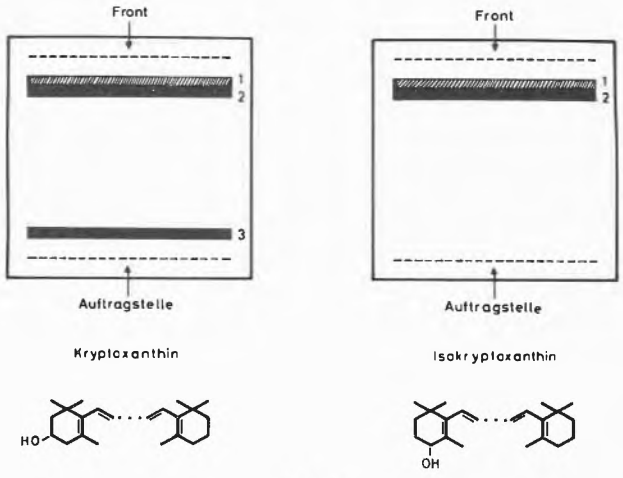


Abb. 1

Zone 1: Es handelt sich um ein Monodehydro-carotin vom α- oder β-Typ. Die weiteren Untersuchungen zur Strukturabklärung sind zur Zeit im Gang.

Zone 2: Hier handelt es sich bei beiden Reaktionen um Dehydro-retro-carotin.

* Eingegangen am 9. April 1968.

[1] P. Karrer *et al.*, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 445.
[2] L. Zechmeister, *Fortschr. org. Naturstoffe 15* (1958) 31.
[3] E. C. Grob and R. P. Pflugshaupt, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1592.
[4] E. C. Grob und R. P. Pflugshaupt, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 930.

Abb. 2. Dehydro-retro-carotin

UV-Spektrum (Abb. 3): Die Maxima der eluierten Zone liegen in Hexan bei 441, 464, 494 nm, die des kristallisierten Produktes bei 442, 466, 495 nm. Es handelt sich somit bei dieser Zone um das *cis-trans*-Isomerengleichgewicht des Dehydro-retro-carotins. Aus dem Isomerengemisch konnte säulenchromatographisch die *all-trans*-Form mit den Maxima 470, 499 nm isoliert werden[5].

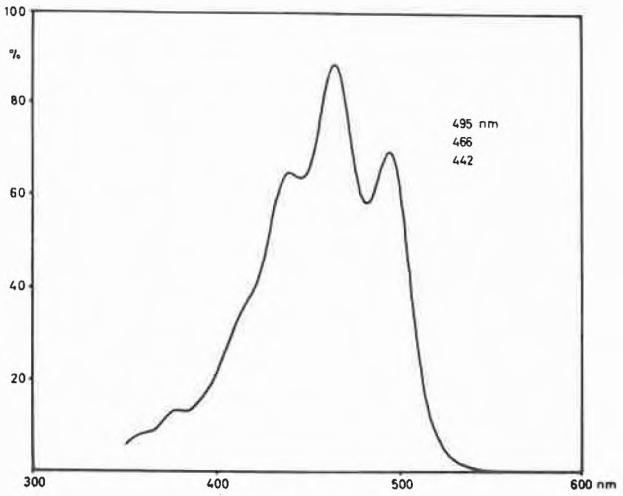


Abb. 3

IR-Spektrum (Abb. 4): Das Dublett bei 955 und 977 cm^{-1} bestätigt die Retrostruktur. Das von ISLER[6] publizierte Spektrum weicht in den Intensitätsverhältnissen etwas ab.

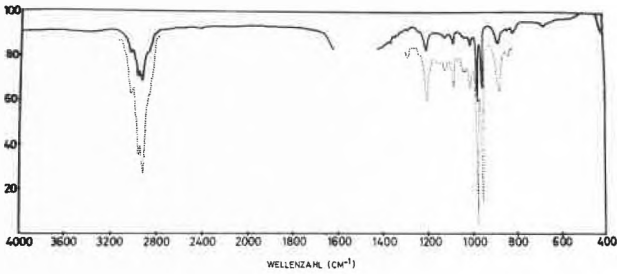


Abb. 4

Zone 3: Sie enthält das nicht umgesetzte Kryptoxanthin. Die Maxima im UV-Spektrum liegen bei 445, 472 nm. Auch hier zeigt sich eine Abweichung gegenüber der als Ausgangsmaterial eingesetzten *all-trans*-Form, deren Maxima bei 452, 480 nm liegen. Dies zeigt, daß auch das Kryptoxanthin unter der Einwirkung der Säure isomerisiert wird.

Der Firma F. Hoffmann-La-Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

E. C. GROB, B. BRUNNER und H. PFANDER
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Länggaßstraße 7

[5] L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5341.

[6] O. ISLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 454.

Indole Alkaloids. XVIII: 19-Oxoconopharyngine from *Conopharyngia jollyana**

In previous communications[1,2] we reported the isolation of some indole alkaloids of the Iboga and Corynanthe types from the bark of *Conopharyngia jollyana* STAPF (Apocynaceae).

We now wish to report the isolation and structural determination of 19-oxoconopharyngine [IV]: $C_{23}H_{28}N_2O_5$ ($M = 412$ by mass spectrometry); m.p. 284–286 °C (uncorr., from ethyl acetate); $[\alpha]_{20}^{D} = -48 \pm 2$ °C (chloroform, $c = 0{,}3$); $R_f = 0{,}32$ (Kieselgel G, ethyl acetate, voacangine: 0,74).

Chromatography of the constituents of fraction ID[1] which have a partition coefficient $K = 0$ in the solvent system chloroform-McIlvaine buffer *p*H 2,2 afforded, by elution with ethyl acetate, crystalline and homogeneous 19-oxoconopharyngine [IV] (0,01% w/w on the dry bark).

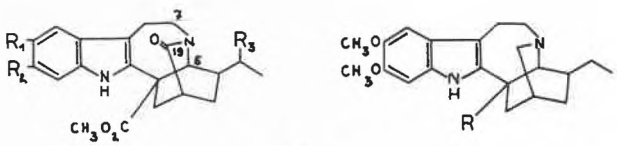


Fig. 1

[I] $R_1 = R_2 = R_3 = H$
[II] $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = OH$
[III] $R_1 = OCH_3$; $R_2 = R_3 = H$
[IV] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = H$
[V] $R = COOCH_3$
[VI] $R = CH_2OH$

Physical data support either structure IV or the corresponding 7-oxo isomer.

The compound is non basic (HCl in methylcellosolve-water 80 : 20).

The UV spectrum is indicative of an indole derivative (λ_{max}^{EtOH}: 225 [log ε 4.40] and 304 nm [4.02]).

The IR spectrum (KBr) suggests the presence of a saturated ester (1745 and 1735 cm^{-1}), a lactam function (1680 and 1660 cm^{-1}) and a 1,2,4,5-tetrasubstituted benzene ring (860 and 840 cm^{-1}). The absorption be-

* Received April 9, 1968.

[1] C. HOOTELE, R. LEVY, M. KAISIN, J. PECHER and R. H. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. 76* (1967) 300.

[2] C. HOOTELE, J. PECHER, U. RENNER and R. H. MARTIN, *Chimia 21* (1967) 133.

tween 1500 and 1400 cm^{-1} is reminiscent of the corresponding region in the IR spectrum of conopharyngine [V].

The NMR spectrum ($CDCl_3$; TMS = 0) essentially shows a triplet (3 H; $J = 6$ cps) centered at 0.97 p.p.m. (ethyl side chain), a singlet (3 H) at 3.69 p.p.m. ($COOCH_3$), two singlets (3 H + 3 H) at 3.79 and 3.69 p.p.m. (2 aromatic OCH_3), two singlets (1 H + 1 H) at 6.75 and 6.91 p.p.m. (2 *p*-aromatic H) and a broad signal (1 H) at 8.2 p.p.m. ($N_\alpha H$).

Moreover, a two protons complex signal consisting of a sharp singlet (C_5–H) emerging from a broad multiplet appears at about 4.5 p.p.m. as observed in the case of 19-oxovoacangine[3] [III].

The conopharyngine type skeleton is confirmed by the fact that reduction of the isolated compound by $LiAlH_4$ afforded conopharyngol [VI] identical (IR, MS, R_f in different solvent systems) with a sample obtained in the same conditions from conopharyngine [V].

Decarbomethoxylation of the new oxoconopharyngine (saponification followed by decarboxylation in aqueous hydrochloric acid) afforded the corresponding oxoibogaline derivative, m.p. 253–254 °C (uncorr.; from chloroform), $M = 354$ (by mass spectrometry), whose IR spectrum (KBr) shows the presence of a lactam function (1630 cm^{-1}) but no more ester absorption.

As previously reported,[4] the lactam group of this type of compounds survives drastic basic or acid hydrolysis conditions.

The position of the carbonyl group in the ibogaline derivative is established by reduction with $LiAlD_4$ which afforded ibogaline-19-d_2 [VIIIa]. The location of the deuterium atoms in this compound results from the comparison of the mass spectra of ibogaline [VIII] and dideuterioibogaline with those of ibogaine [IX] and ibogaine-19-d_2 [IXa] of established structure.[4, 5]

Exactly the same shifts are observed in the two groups of spectra; it follows that the oxoibogaline obtained by decarbomethoxylation is correctly represented by [VII] and therefore that the oxoconopharyngine isolated from *C. jollyana* is 19-oxoconopharyngine [IV].

Two related compounds were isolated in an amorpheous state and in very minute amount from the same species. On the basis of their physical properties and by comparison with IV, it clearly appears that they are 19-oxocoronaridine [I] ($M = 352$ by mass spectrometry), $R_f = 0.45$ (Kieselgel G, ethyl acetate, voacangine: 0.74) and 20-hydroxy-19-oxocoronaridine [II] ($M = 368$ by mass spectrometry), $R_f = 0.10$ (as above).[7]

Compounds such as [I], [II] and [IV] may result from an enzymatic oxidative pathway in the plant;[6] however, in view of the known ease of oxidation[3] of the Iboga type alkaloids, it is possible they are but artefacts.

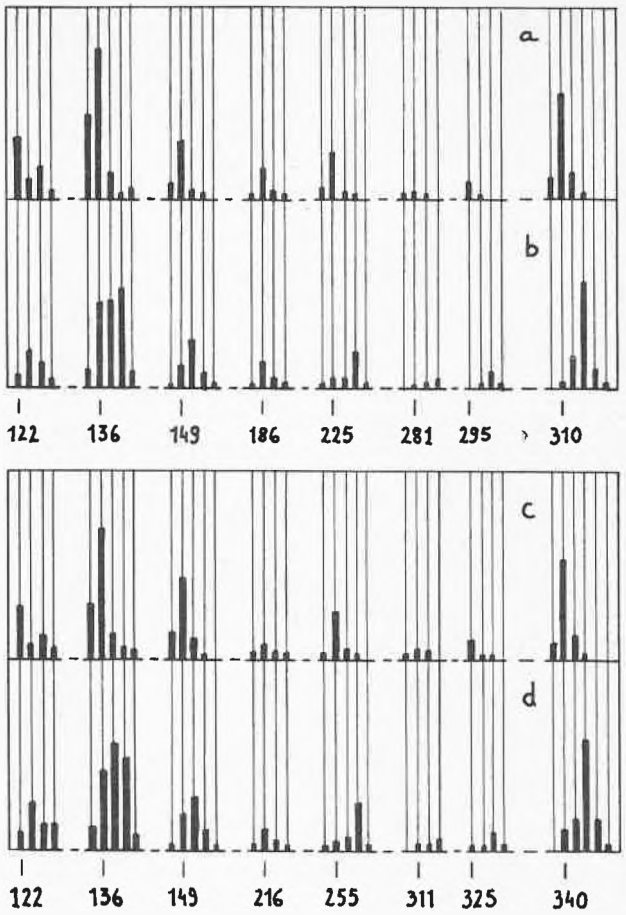


Fig. 3. Partial mass spectra of: a) ibogaine[5] [IX]; b) ibogaine-19-d_2[5] [IXa]; c) ibogaline [VIII]; d) ibogaline-19-d_2 [VIIIa]

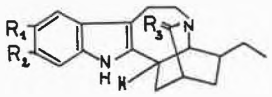


Fig. 2

[VII] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = O$
[VIII] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = H_2$
[VIIIa] $R_1 = R_2 = OCH_3$; $R_3 = D_2$
[IX] $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$; $R_3 = H_2$
[IXa] $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$; $R_3 = D_2$

Aknowledgments

The authors are much indebted to Professor R. H. MARTIN for his stimulating interest. They also 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 and J. PECHER

Organic Chemistry Department, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F. D. Roosevelt, Brussels 5 (Belgium)

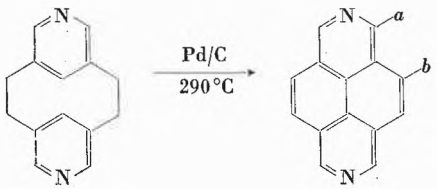
[3] G. B. GUISE, E. RITCHIE and W. C. TAYLOR, *Austral. J. Chem. 18* (1965) 1279.
[4] M. F. BARTLETT, D. F. DICKEL and W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 126.
[5] K. BIEMANN and M. SPITELLER-FRIEDMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 4806.
[6] W. I. TAYLOR, *Lloydia 27* (1964) 368.
[7] C. HOOTELE, Ph. D. Thesis, Brussels 1967.

2,7-Diazapyren*

Summary

[2.2](3,5)Pyridinophane is dehydrogenated to 2,7-diazapyrene in 30% yield when heated with palladium-charcoal. The structure of the new ring system was confirmed by NMR-, UV- and mass spectra analyses.

Die bis heute bekannten Diazapyrene[1–4] enthalten die N-Atome in 4,5-, 4,9- oder 4,10-Stellung der Pyrenmolekel. Das von uns kürzlich beschriebene [2.2](3,5)Pyridinophan[5] (I) bot die Möglichkeit, über eine Dehydrierungsreaktion zu dem noch unbekannten 2,7-Diazapyren (II) zu gelangen. [2.2]Metacyclophan und [2.2]-(2,7)Naphtalinophan, welche in ihrem sterischen Aufbau eine sehr große Ähnlichkeit mit unserem Pyridinophan I zeigen, konnten von BAKER *et al.*[6] durch Dehydrierung mit Pd/C bei höherer Temperatur in Pyren bzw. Coronen übergeführt werden.



I II

Es hat sich nun gezeigt, daß sich das Pyridinophan I in Triäthylenglykol mit Pd/C (30prozentig) bei 290 °C zu 2,7-Diazapyren (II) dehydrieren läßt. II kann aus dem Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, Camag Akt. II, neutral) durch Eluieren mit Benzol abgetrennt werden. Die Verbindung kristallisiert aus Hexan in schwach gelben Nädelchen. Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates wird vorteilhaft im Hochvakuum sublimiert, wobei das Diazapyren in blaßgelben Kristallen vom Smp. 304–306 °C anfällt (Ausbeute 30%). Das neue Ringsystem fluoresziert fest und in Lösung veilchenfarbig. Die angenommene Struktur wird durch Elementaranalyse (für $C_{14}H_8N_2$ ber. C 82,33 H 3,95 N 13,72%; gef. C 82,20 H 3,83 N 13,86%), UV-, NMR- und Massenspektren bestätigt. In Äthanol bildet sich ein intensiv gelb gefärbtes Pikrat (Smp. 281–282 °C; für $C_{20}H_{11}N_5O_7$ ber. N 16,2%; gef. N 16,4%).

Das Molekulargewicht der neuen Verbindung wird durch das Massenspektrum, welches einen intensiven Molekül-Ionenpeak bei der berechneten Massenzahl m/e 204 zeigt, sichergestellt. Als typische Fragmente aus dem Zerfall der substituierten Pyridinringe sind m/e 177 (M–HCN) und m/e 150 (M–2HCN) beobachtbar. Auch M–H (m/e 203) scheint unter Abspaltung von HCN weiter zu zerfallen (m/e 176, metastabiler Peak bei m/e 152,6).

Das UV-Spektrum des 2,7-Diazapyrens zeigt eine unverkennbare Ähnlichkeit mit demjenigen des Pyrens (vgl. Tabelle 1). Die Maxima der *p*-Bande stimmen bei den zwei Verbindungen recht gut überein. Eine merkliche Veränderung erfährt die Struktur der langwelligen α-Bande. Hier bewirkt die Einführung der zwei N-Atome neben der Rotverschiebung eine auffallende Verstärkung der Intensitäten. 2,7-Diazapyren zeigt bei Zimmertemperatur im Bereiche von 250 bis 280 nm (β-Bande) keine Maxima.

Tabelle 1. UV-Spektrum von 2,7-Diazapyren (Äthanol) und Pyren (Äthanol/Methanol)

Pyren * λ_{max} (nm)	log ε	2,7-Diazapyren λ_{max} (nm)	log ε
371,5	2,40	387	4,13
362,0	2,60	381**	3,88
356,0	2,71	366	3,97
351,5	2,82	346	3,93
333,5	4,71	331	4,61
318,0	4,47	317	4,47
305,0	4,06	303	4,18
292,0	3,62	291	4,04
272,0	4,67		
261,5	4,40		
251,0	4,04		
241,0	4,90	245	4,43
230,5	4,62	230	4,69

* Vgl. E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2, S. 116 (1964), und *Spectrochim. Acta 4* (1950) 118.
** Inflexion.

2,7-Diazapyren zeigt ein außerordentlich einfaches NMR-Spektrum. Da praktisch keine Kopplung zwischen dem *a*- und dem *b*-Proton stattfindet, erhält man nur zwei scharfe Singlette für je vier Protonen. In Deuterochloroform bei 100 MHz (TMS als interne Referenzsubstanz) aufgenommen, erhielten wir für die chemische Verschiebung folgende Werte:

	H_a	H_b
δ (in p.p.m.)	9,40	8,06

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

* Eingegangen am 19. April 1968.

[1] A. E. S. FAIRFULL *et al.*, *J. Chem. Soc. 1952*, 4700.
[2] MICHAEL J. S. DEWAR *et al.*, *J. Org. Chem. 29* (1964) 1757.
[3] G. M. BADGER und W. F. H. SASSE, *J. Chem. Soc. 1957*, 4.
[4] B. COFFIN und R. F. ROBBINS, *J. Chem. Soc. 1965*, 3379.
[5] W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia 21* (1967) 509.
[6] *J. Chem. Soc. 1951*, 1114 und 1118.

9,10;9′,10′;9″,10″-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan*

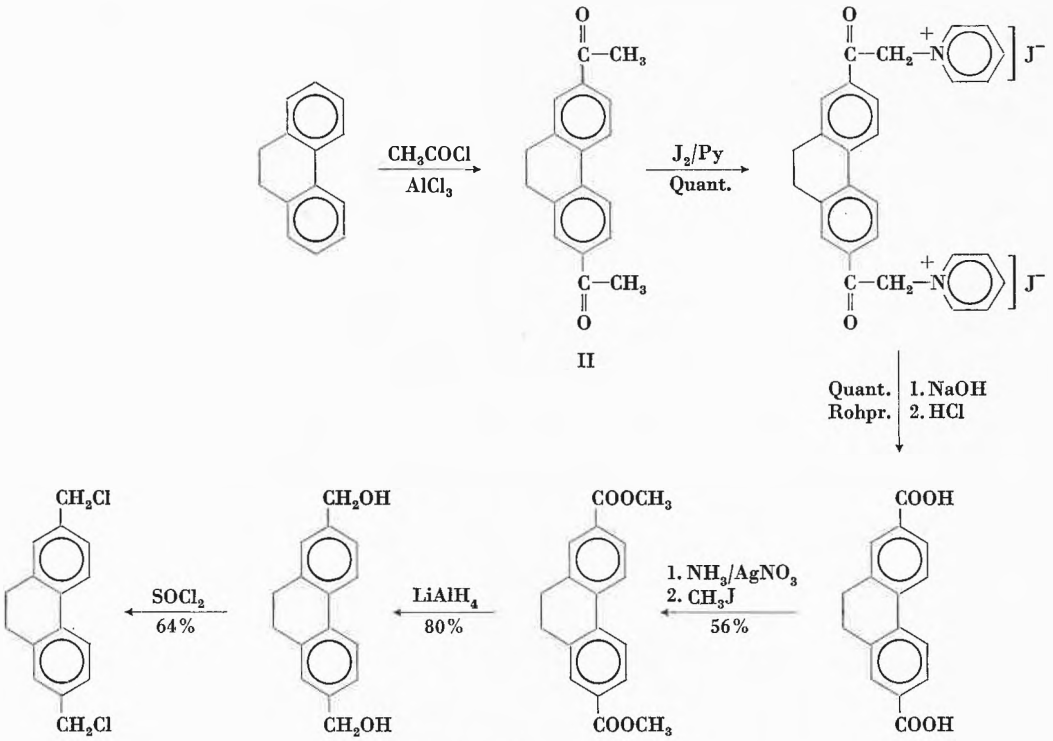
Summary

Starting from 2,7-diacetyl-9,10-dihydrophenanthrene, 2,7-dichloromethyl-9,10-dihydrophenanthrene was synthesized through a serie of new compounds. The chromatographic separation of the crude product resulting from a modified Wurtz reaction with the dichloromethyl compound led to the isolation of 9,10;9′,10′;9″,10″-hexahydro-[2.2.2] (2,7) phenanthrenophane, the structure of wich was confirmed by mass and NMR spectroscopy.

Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger Ringsysteme[1] für die Reihe der Phenanthrenophane als potentielle Zwischenprodukte interessiert. Für den Aufbau von [12]Coronaphen[1] wäre 9,10;9′10′;9″,10″-Hexahydro-[2.2.2] (2,7) phenanthrenophan (I) von ganz besonderem Interesse.

Die erzielten Erfolge in der Anwendung der Wurtz-Reaktion und deren Varianten bei der Synthese höherer [2.2 ...] Metacyclophane[2] veranlaßte uns, diese Reaktion auch zur Darstellung von I einzusetzen. Als Ausgangsverbindung benötigten wir ein disubstituiertes Phenanthrenderivat mit gesicherter 2,7-Stellung der Substituenten. Da sich die in der Literatur beschriebene[3], für Friedel-Crafts-Reaktionen anormale Substitution von 9,10-Dihydrophenanthren in 3-Stellung bei der direkten Chlormethylierung auch in anderen Lösungsmitteln bestätigte, schlugen wir einen längeren, doch sicheren Syntheseweg ein, indem wir, wie in Schema 1 gezeigt, vom bekannten 2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren[4] (II) ausgingen.

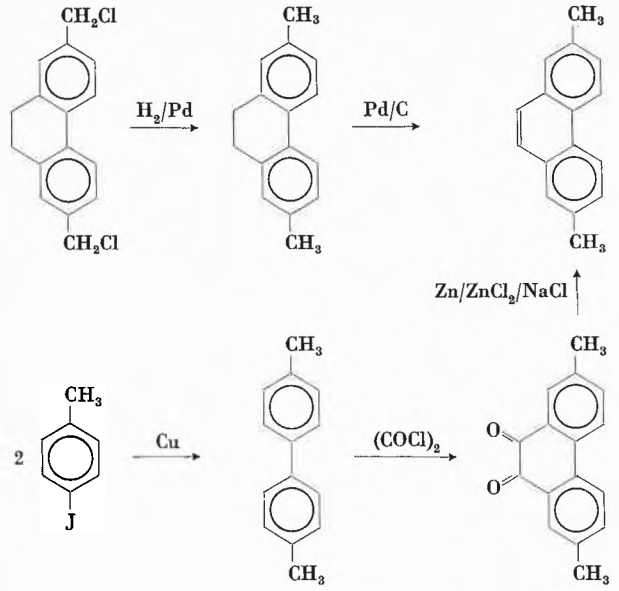
Der Beweis für die Stellung der beiden Substituenten in II stützt sich u. a. auf die schon in früheren Arbeiten[5,6] beschriebene Monosubstitution in 2-Stellung bei der Acetylierung von 9,10-Dihydrophenanthren. Wir haben die ältere Beweisführung[7,8] ergänzt, indem wir die aus II gewonnene Dichlorverbindung in zwei Stufen in das bekannte 2,7-Dimethylphenanthren[9,10] überführten (vgl. Schema 2). Anderseits erhielten wir dieselbe Verbindung vom Smp. 101–102 °C aus 2,7-Dimethylphenanthrenchinon[11] durch Reduktion in einer $Zn/ZnCl_2/NaCl$-Schmelze (Mischschmelzpunkt, identische R_f-Werte).



Schema 1

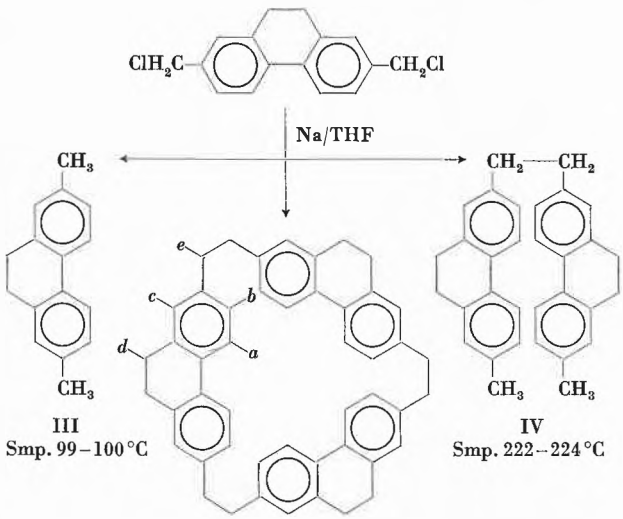
* Eingegangen am 19. April 1968.

[1] R. Peter und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2123.
[2] K. Burri und W. Jenny, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1978.
[3] J. W. Cook und R. W. G. Preston, *J. Chem. Soc. 1944*, 553.
[4] N. P. Buu-Hoï *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France 1966*, 1667.
[5] A. Burger und E. Mosettig, *J. Amer. Chem. Soc. 57* (1935) 2731.
[6] A. Burger und E. Mosettig, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 1857.
[7] A. Werner, *Ann. Chem. 321* (1902) 248.
[8] R. Anschütz und G. Schulz, *Chem. Ber. 9* (1876) 1404.
[9] R. D. Haworth *et al.*, *J. Chem. Soc. 1934*, 454.
[10] M. S. Newmann und P. Zeelen, *Ohio J. Sci. 65*/4 (1965) 187.
[11] C. Liebermann, *Chem. Ber. 44* (1911) 1453.



Schema 2

Die Reaktion von 2,7-Dichlormethyl-9,10-dihydrophenanthren mit Na nach der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN[12] ergab ein sehr uneinheitliches Rohprodukt. Durch säulenchromatographische Auftrennung ließen sich bisher die drei Verbindungen I, III und IV in reiner Form isolieren. Massenspektrometrisch konnte auch die Anwesenheit höherer Systeme, insbesondere von Verbindungen mit vier Dihydrophenanthreneinheiten, nachgewiesen werden. Die Reindarstellung solcher Präparate ist noch im Gange.



III
Smp. 99–100 °C

IV
Smp. 222–224 °C

I
Smp. 110–112 °C

Eine Bildung von offenkettigen Verbindungen mit endständigen Methylgruppen bei solchen Zyklisierungsreaktionen ist schon von anderen Autoren beobachtet worden[13]. Die Struktur von III und IV wurde durch massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekül-Ionenpeaks bei m/e 208 bzw. m/e 414) und das NMR-Spektrum gesichert.

Das erwartete Molekulargewicht von 618 wird im sehr linienarmen Massenspektrum von I durch den intensiven Molekel-Ionenpeak bestätigt. Der M^{++}-Peak tritt deutlich bei 309 hervor, mit dem zugehörigen Isotopenpeak bei 309,5. Bemerkenswert sind die durch thermische Dehydrierung von I hervorgerufenen Signale. Bei einer Tiegeltemperatur von 225 °C erscheinen bereits die Ionen mit den Massenzahlen m/e 616 (M-2H) und m/e 614 (M-4H).

Das Kernresonanzspektrum lieferte eine weitere Bestätigung der vermuteten Struktur von I. Die Methylenprotonen (H_d) der 9,10-Stellung und die aliphatisch gebundenen Protonen der Brücken (H_e) geben Anlaß zur Ausbildung von zwei scharfen, gleich hohen Singuletten bei δ 2,89 und 2,44 p.p.m. Im Bereiche der aromatischen Protonen erscheint ein Spektrum, welches man dem ABM-Typus zuordnen kann, wobei die Konstanten für die *ortho-*, *para-* und *meta*-Kopplung $J_{AB} = 8{,}0$ Hz, $J_{AM} \cong 0$ Hz und $J_{BM} = 2{,}0$ Hz betragen. Die Lage der NMR-Signale von I ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen* der Protonen in Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan; Spektrum aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p.p.m.)

H_a	7,33	Schwerpunkt des Dubletts
H_b	6,75	Schwerpunkt des Quadruplett
H_c	6,45	Schwerpunkt des Dubletts
H_d	2,89	Singulett
H_e	2,44	Singulett

* Die Integrationen stehen in vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Zuordnung.

Die Resultate der Cyclodehydrierung von I und [2.2.2](2,7)Phenanthrenophantrien werden Inhalt einer nächsten Publikation sein.

Die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit werden in einer ausführlichen Publikation in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und R. PAIONI

Forschungslaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

[12] E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber. 90* (1957) 543.

[13] W. BAKER *et al.*, *J. Chem. Soc. 1951*, 1118.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Zürich. Zum ordentlichen Professor für Mathematik mit besonderer Berücksichtigung der Angewandten Mathematik wurde Prof. Dr. VIKTOR STRASSEN in Berkeley (Kalifornien) gewählt. – PD Dr. EDUARD JENNY, Institut für Pharmakologie und Biologie an der Veterinärmedizinischen Fakultät, wurde zum außerordentlichen Professor und Direktor des Instituts ernannt. – PD Dr. GÜNTHER RASCHE wurde zum Assistenzprofessor für theoretische Physik gewählt. – Für das Gebiet der Mathematik hat sich habilitiert: Dr. ANTONIO STEINER.

Technikum Winterthur. Der Regierungsrat des Kantons Zürich wählte FRITZ AMMANN, Dipl. Phys. ETH, Zürich, zum Hauptlehrer für Physik.

Sandoz AG. Die Sandoz AG in Basel hat der Sandoz-Stiftung zur Förderung der medizinisch-biologischen Wissenschaften aus dem Gewinn des Jahres 1967 einen weiteren Beitrag von einer halben Million Franken zukommen lassen. Die gleiche Summe war schon letztes Jahr zugesprochen worden. In den vergangenen drei Jahren hat die Firma die Stiftung mit insgesamt 1,15 Millionen Franken dotiert.

Lonza AG. URS SIEBER, Direktor und Delegierter des Verwaltungsrates der Cellulosefabrik Attisholz, wurde neu in den Verwaltungsrat der Lonza AG gewählt.

Kommission für Atomenergie. Der Bundesrat wählte als neues Mitglied der eidgenössischen Kommission für Atomenergie und deren Ausschuß Dr. PETER FEUZ, Geschäftsführer der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie.

Europäische Atomenergiegesellschaft. Prof. Dr. U. HOCHSTRASSER, Delegierter des Bundesrates für Fragen der Atomenergie, ist zum Präsidenten der Europäischen Atomenergiegesellschaft gewählt worden.

Max-Planck-Medaille. Die Deutsche Physikalische Gesellschaft hat WALTER HEITLER, ordentlicher Professor für theoretische Physik an der Universität Zürich, die Max-Planck-Medaille verliehen. Professor HEITLER hat etwa von 1927 an grundlegende Arbeiten zur Anwendung der Quantentheorie auf den Molekülbau veröffentlicht. Spätere grundlegende Arbeiten betreffen Gebiete der Elementarteilchen und der Quanten-Elektrodynamik.

† *Prof. Dr. L. D. Landau.* In Moskau ist im Alter von 60 Jahren der Physiker Prof. Dr. L. D. LANDAU gestorben, der 1962 für seine bahnbrechende Theorie der kondensierten Zustände, insbesondere des flüssigen Heliums, mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Mai: Prof. Dr. R. B. WOODWARD (Harvard University, Cambridge, Mass., USA), Recent Advances in the Chemistry of Natural Products. – 6. Juni: Dr. TH. PETRZILKA (Organisch-Chemische Laboratorien der ETH, Zürich), Totalsynthese von Haschisch-Inhaltstoffen.

Berner Chemische Gesellschaft 17. Mai: Prof. Dr. H. J. ENGELL (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Über den Einfluß mechanischer Spannung und Verformung auf die Korrosion der Metalle. – 7. Juni: Prof. Dr. G. SEMENZA (Institut für Biochemie der Universität Zürich), Auf dem Wege zur Molekularbiologie des Membrantransportes (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für organische Chemie).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 11. Juni: Professor KLAUS BERNAUER (Institut de chimie, Université de Neuchâtel), Über stereoselektive Reaktionen an Metall-Komplex-Verbindungen und deren Anwendung zur Racemat-Trennung.

Chemische Gesellschaft Zürich. 29. Mai: Dr. F. CALDERAZZO (Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genève), Organo-Metallic Derivatives of Schiff's Base Metal Complexes (18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität). – 19. Juni: 10. Paul-Karrer-Vorlesung (18.15 Uhr in der Aula der Universität Zürich).

Société chimique de Genève. 31 mai: Dr. JUDITH POLONSKY (Centre National de Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, France), Sur la structure et la biosynthèse des constituants amers des simarubacées. – 7 juin: Professeur A. RASSAT (Université de Grenoble), Développements recents dans l'étude des radicaux libres.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 29 mai: Dr. JANOS RÉTEY (Organisch-Chemisches Institut der ETH, Zürich), Mécanisme de réaction de la déhydrogénase de l'acide succinique. – 12. Juni: Prof. Dr. O. JEGER (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), Titel noch nicht bekannt.

Photographisches Kolloquim der ETH, Zürich. 16. Mai: Prof. Dr. H. AMMANN-BRASS (Fribourg), Die Hemmkörper und die Methoden zur Untersuchung der Hemmung. – 30. Mai: Prof. Dr. H. KÖHLER (Carl-Zeiß-Werke, Oberkochen, Württemberg), Moderne Spiegelsysteme für die Astro-Photographie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Die INEL wird Frühjahrsmesse. Um der Internationalen Fachmesse für Elektronik, INEL, einen festen Platz im internationalen Messekalender zu sichern, wurde ihr Datum in das erste Quartal des Kalenderjahres gelegt. Der Zweijahresturnus wird beibehalten. Die nächste INEL findet vom 4. bis 8. März wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel statt.

8e Salon International de la Chimie et Congrès International du Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle. Diese beiden Veranstaltungen werden in der Zeit vom 24. Mai bis 1. Juni 1968 in Paris durchgeführt. Auskunft erteilt das Generalsekretariat der Société de Chimie Industrielle, route de St-Cloud 80, F-92 Rueil-Malmaison (Frankreich).

18. Lindauer Nobelpreisträgertagung. Das diesjährige Treffen der Nobelpreisträger mit Wissenschaftern, Studenten, Vertretern von Industrie und Presse in Lindau dauert vom 1. bis 5. Juli 1968 und ist im Turnus der wissenschaftlichen Disziplinen zum sechstenmal der Physik gewidmet. Auskunft erteilt der

ständige Ausschuß für die Tagungen der Nobelpreisträger in Lindau, Postfach 11, D-8990 Lindau.

Arbeits- und Diskussionstagung der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie. Vom 19. bis 22. Juni 1968 findet in Wien die nächste Tagung der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie statt. Gleichzeitig beabsichtigt die Internationale Gesellschaft für Getreidechemie, eine gemeinsame Vortragstagung mit der UNIDO, Organisation für industrielle Entwicklung der Vereinten Nationen, mit vier Vorträgen durchzuführen. Anmeldungen und Auskunft: Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung Postfach 23, D-493 Detmold.

7. Internationale Chemiefasertagung. Das Österreichische Chemiefaser-Institut in Wien veranstaltet vom 25. bis 27. Juni 1968 in Dornbirn (Österreich) seine diesjährige internationale Chemiefasertagung. Das Rahmenthema lautet: Bessere Textilien durch moderne Chemiefasern – Konstruktion, Prüfung, Anwendung. Anfragen und Anmeldungen nimmt das Österreichische Chemiefaser-Institut, Plößlgasse 8, A-1041 Wien, entgegen.

International Summer Institute. Unter der Schirmherrschaft der Norwegian Academy of Sciences, Oslo, veranstalten die University of Florida und die University of Uppsala ein International Summer Institute über Quantenchemie, Festkörperphysik und Quantenbiologie, dessen erster Teil vom 28. Juli bis 10. August 1968 in Uppsala (Schweden) und dessen zweiter Teil vom 11. bis 31. August 1968 in Beitostølen (Norwegen) stattfindet. Auskunft erteilt The Director Summer Institute, Quantum Chemistry Group, Rundelsgränd 2A, Uppsala (Schweden).

2. Internationale Konferenz über Flüssige Kristalle. Vom 12. bis 16. August 1968 findet an der Kent State University, Kent (Ohio, USA), die obengenannte Konferenz statt. Anfragen sind zu richten an Dr. GLENN H. BROWN, Director of the Liquid Crystal Institute, Kent State University, Kent, Ohio 44240 (USA).

International Association of Geochemistry and Cosmochemistry (IAGC). Die im November 1965 gegründete IAGC wurde jetzt der International Union of Geological Sciences angegliedert. Bisher gibt es Arbeitsgruppen über Geochemie der Sedimente, extraterrestrische Chemie und über geochemische Nomenklatur und Dokumentation. Vom 19. bis 28. August 1968 wird in Prag ein Symposium über «Deep Prospecting for Ore Deposits» stattfinden. Informationen über das Programm und die Teilnahmebedingungen erhält man von Dr. Z. PACHAL, Na Chodovci 2489, Sporilov II, Praha 4 (Tschechoslowakei).

2. Europäisches Fluorsymposium. Die Akademie der Wissenschaften zu Göttingen veranstaltet gemeinsam mit dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen vom 28. bis 31. August 1968 das 2. Europäische Fluorsymposium. Es sollen ausschließlich Diskussionsvorträge gehalten werden. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an Dr. W. FRITSCHE, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, D-6000 Frankfurt am Main.

Physik des Eises. Vom 9. bis 14. September 1968 findet in München ein internationales Symposium mit dem Thema «Physik des Eises» statt. Die Konferenzsprache ist Englisch. Interessenten wenden sich an Prof. Dr. N. RIEHL, Physik-Departement, TH München, Arcisstraße 21, D-8 München 2.

4th International Meeting on Organic Chemistry. Die Europäische Sektion der «Organic Geochemistry Division» der «Geochemical Society» führt vom 16. bis 18. September 1968 ihre vierte internationale Tagung über organische Geochemie durch. Auskunft erteilt Dr. P. A. SCHENK, Sekretär des Organisationskomitees, Volmerlaan 6, Rijswijk Z. H. (Holland).

Euromescor. Das zweite Zirkular mit dem Vortragsprogramm und den Unterlagen für die definitive Anmeldung für die Euromescor, Europäische Tagung über die Meßtechnik im Korrosionsschutz, und 42. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, ist erschienen. Die Tagung wird vom 1. bis 4. Oktober 1968 in Prag abgehalten. Die Adresse des Sekretariats lautet: Euromescor, U měst. pivovaru 4, Praha 7 (Tschechoslowakei).

II. Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik. Dieser Kongreß wird während der 10. «photokina», internationale Weltmesse der Photographie, vom 2. bis 4. Oktober 1968 in Köln stattfinden. Näheres ist zu erfahren durch das Kongreßbüro, Deutsche Gesellschaft für Photographie e. V., Neumarkt 49, D-5 Köln.

IUPAC-*Symposium über Valenz-Isomerisierung.* Unter dem Vorsitz von Professor CRIEGEE, Karlsruhe, findet vom 9. bis 12. September 1968 in Karlsruhe ein IUPAC-Symposium über «Valenz-Isomerisierung» statt. Neben Plenarvorträgen sind Diskussionsvorträge vorgesehen. Für Anmeldung und Auskunft wende man sich an Dr. W. FRITSCHE, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 9075, D-6 Frankfurt am Main.

Gründungsversammlung des «Weltverbandes der Ingenieur-Organisationen». Unter dem Protektorat der UNESCO wurde anfangs März in Paris der «Weltverband der Ingenieur-Organisationen» gegründet. Die Initiative dazu ging aus von der European and United Nations Engineering Conference (EUSEC). Zum Präsidenten wurde Dr. ERIC CHOISY, früher Präsident der FEANI und jetzt Ehrenpräsident der FEANI, gewählt. In der neuen Weltorganisation sind 62 Länder, darunter die Schweiz, vertreten. Der englische Name des Weltverbandes lautet «World Federation of Engineering Organizations» (WFEO), die französische Fassung «Fédération Mondiale des Organisations d'Ingénieurs».

50 Jahre SUVA. Aus Anlaß ihres 50jährigen Bestehens hat die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern eine Gedenkschrift herausgegeben. Darin wird die Geschichte und Entwicklung dieser Institution beschrieben, über ihre Organisation und Tätigkeit orientiert und über das Unfallgeschehen und die Versicherungsleistungen sowie über Maßnahmen zur Unfallverhütung berichtet. Der in Zusammenarbeit mit Dr. HANS RUDOLF SCHMID von Generalsekretär Dr. ROBERT C. SCHAETTI und seinem Stellvertreter Dr. HANS PETER FISCHER verfaßte Band ist durch Kunstblätter von CHARLES HUG gediegen illustriert.

Dictionary of Scientific Biography. Mit diesem Titel wird unter den Auspizien des «American Council of Learned Societies» und mit Unterstützung der «National Science Foundation» ein mehrbändiges Werk vorbereitet, welches das Wissen einer internationalen Körperschaft von Wissenschaftshistorikern zusammenfassen soll. In Artikeln von unterschiedlicher Länge werden zuverlässige und exakte biographische Informationen über mehr als 4500 Wissenschafter und Mathematiker aller Zeiten und Länder vermittelt. Band I wird Ende 1968 oder anfangs 1969 erscheinen. Er kostet $ 25.00. Anfragen für Prospekte und Bestellungen (bei Subskription für sämtliche Bände 10% Rabatt) sind zu richten an den Verlag Charles Scribners Sons, Reference Department, 597 Fitfh Avenue, New York, N. Y. 10017 (USA).

OMS *Organic Mass Spectrometry.* Die erste Nummer dieser neuen internationalen Zeitschrift ist im Verlag Heyden, London, erschienen. Sie umfaßt 190 Seiten und enthält 14 Beiträge und eine Buchbesprechung. Die vorläufig zweimonatlich erscheinende Zeitschrift kostet jährlich £ 16.10.0. Anfragen und Bestellungen sind zu richten an den Verlag Heyden & Son, Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London N. W. 4.

Radiation Research Reviews. Im März 1968 ist im Verlag Elsevier, Amsterdam, das erste Heft der vierteljährlich erscheinenden *Radiation Research Reviews* herausgekommen. Das Abonnement kostet £ 10.9.6. Probenummern können von Interessenten angefordert werden beim Verlag Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

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

Protokoll der 49. Generalversammlung

Samstag, 27. Januar 1968, 15.30 Uhr
in der INRESCOR-Kantine, Schwerzenbach

Vorsitz: Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Anwesend: 47 Mitglieder.

In seiner einleitenden Begrüßung heißt der Vorsitzende speziell den als Gast anwesenden Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie, Herrn Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Genf, herzlich willkommen. Hierauf wird zur Abwicklung folgender Traktandenliste geschritten:

1. Das Protokoll der 48. Generalversammlung vom 4. Februar 1967 (siehe *Chimia 21* [1967] 406) wird genehmigt.
2. Der von Präsident Dr. M. LÜTHI verfaßte Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1967 (siehe *Chimia 22* [1968] Heft 1), in welchem im Sinne einer Vereinfachung als Neuerung auch die Berichte über die Tätigkeit des Redaktion der *Chimia* und des Sekretariates einbezogen worden sind, wird genehmigt.
3. Rechnungsablage: Zur Jahresrechnung 1967, welche auch diesmal vervielfältigt an die anwesenden Mitglieder zur Verteilung gelangt, wird von Quästor W. BURRI, Ing.-Chem., beigefügt, daß in der *Chimia*-Rechnung gemäß Beschluß des Vorstandes die ursprünglich separat verbuchten Beiträge der Industrie von Fr. 14000.– für das Sonderheft zu Ehren von Herrn Prof. Dr. A. GUYER bei den Einnahmen noch gesondert eingestellt und ausgewiesen werden, womit sich auch die Rechnung des Verlages als Ausgabeposten dementsprechend erhöht, während sich im übrigen am Abschluß dieser Rechnung nichts ändert. Nach Verlesen des Revisorenberichtes durch E. STILLI, dipl. Chem., wird hierauf die Jahresrechnung 1967 gemäß Antrag der Rechnungsrevisoren unter Verdankung und Décharge-Erteilung an Quästor W. BURRI, Ing.-Chem., einstimmig genehmigt.
4. Budget und Jahresrechnung 1968: Dem gleichzeitig mit der Jahresrechnung 1967 vorgelegten Budget für 1968, welches bei den Einnahmen mit der bisherigen Mitgliederbeitragsskala rechnet, wird einstimmig zugestimmt, und es werden damit auch für 1968 die gleichen Mitgliederbeiträge wie im Vorjahr beschlossen, nämlich Fr. 35.– für ordentliche Mitglieder, Fr. 15.– für studierende Mitglieder und Fr. 100.– für die Firmenmitglieder.
5. Statutarische Wahlen: Gemäß den geltenden Verbandsstatuten sind diesmal die Mitglieder des Vorstandes sowie die Rechnungsrevisoren für eine neue Amtszeit von drei Jahren (1968/71) zu wählen. Wie der Vorsitzende mitteilt, lehnen folgende bisherige Vorstandsmitglieder eine erneute Kandidatur ab: W. BURRI, Ing.-Chem., Dr. A. FERRERO, Dr. A. GUYER, Prof. Dr. W. JENNY und Dr. E. REY. Die wertvolle Mitarbeit der Demissionäre, insbesondere diejenige von Quästor W. BURRI, Ing.-Chem., wird vom Vorsitzenden und von der Versammlung mit Beifall verdankt.
Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER, welcher nunmehr auf Wunsch des Vorsitzenden die Leitung des Wahlgeschäftes übernimmt, teilt einleitend mit, daß Dr. Max LÜTHI, welcher dem Vorstand seit 1948 angehört und seit 1956 als Präsident die Geschäfte des Verbandes leitet, eigentlich die Absicht hatte, auf Ende der jetzt abgelaufenen Amtsperiode des Vorstandes zurückzutreten, daß er sich jedoch auf eindringlichen Wunsch des Vorstandes nochmals für eine Wiederwahl zur Verfügung stellt, weil auf den heutigen Wahltermin noch kein geeigneter Nachfolger für ihn gefunden werden konnte, jedoch mit dem Vorbehalt, vor Ablauf der kommenden Amtsperiode zurücktreten zu können, falls im Laufe derselben ein Nachfolger für das Präsidium gefunden und in Vorschlag gebracht werden kann. Die Versammlung wählt hierauf einstimmig und mit lebhafter Akklamation Dr. MAX LÜTHI erneut zum Präsidenten des SChV.
Gemäß dem Vorschlage des Vorstandes werden im weiteren für die vorgängig erwähnten Demissionäre einstimmig als neue Mitglieder des Vorstandes gewählt:

PD Dr. B. BÖHLEN (ETH), 3357 Bützberg
Prof. Dr. T. GÄUMANN (ÉPUL), 1000 Lausanne
P. SCHLÄPFER, dipl. Chem., 4153 Reinach
Prof. Dr. W. SIMON (ETH), 8425 Oberembrach

Da für den demissionierenden Prof. Dr. W. JENNY die Nomination eines Hochschulchemikers aus der Basler Industrie leider noch nicht möglich ist, wird dem Wunsche des Vorstandes entsprochen, sich durch einen geeigneten Kandidaten zu ergänzen, sobald ein solcher gefunden werden kann. Mit Akklamation werden sodann die noch verbleibenden bisherigen Mitglieder des Vorstandes, welche sich nochmals zur Verfügung stellen (F. BARFUSS, dipl. Chem., Prof. Dr. E. GROB, P. KOLLER, dipl. Chem., und Dr. M. RUTISHAUSER) einstimmig wieder gewählt. In gleicher Weise erfolgt die Wiederwahl von E. STILLI, dipl. Chem., als Rechnungsrevisor, während die Kompetenz zur Wahl eines zweiten Rechnungsrevisors als Ersatz für den in den Vorstand gewählten PD Dr. B. BÖHLEN dem neuen Vorstand eingeräumt wird.
6. ILMAC 1968 und 2. Schweizerisches Treffen für Chemie: Wie der Vorsitzende mitteilt, lassen die im Gange befindlichen Vorbereitungen für beide Veranstaltungen erneut ein großes Interesse aus dem In- und Auslande erwarten. Ein erstes Orientierungsprogramm über die Veranstaltungen des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie, an welchem sich dieses Jahr neun Gesellschaften mit Vorträgen aktiv beteiligen, wird demnächst zum Versand gelangen.
7. Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt. Schluß der Generalversammlung: 16.05 Uhr.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Boschetti Arminio Dr., Gossetstraße 19, 3084 Wabern
Brown Richard Dr., Stadtchemiker, Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich, Postfach, 8031 Zürich
Deubelbeiß Peter, dipl. Chemiker, Eichhalde 240, 5113 Holderbank
Gnehm René Dr., Rütschistraße 32, 8037 Zürich
Reich Hansueli Dr., Eifeld, 3752 Wimmis
Seiffert Gottfried, dipl. Chemiker, Ribistraße 22, 8280 Kreuzlingen
Voegeli Marcel, dipl. Chemiker, Florastraße 6, 8280 Kreuzlingen

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 Februar 1968, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1968	Total Jan.-Febr. 1968	Februar 1967	Total Jan.-Febr. 1967	Februar 1968	Total Jan.-Febr. 1968	Februar 1967	Total Jan.-Febr. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4746	8238	3897	8135	17574	34390	15053	29594
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	96314	185173	90033	176699	55093	108877	53538	106690
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	48614	109174	51243	106647	12720	26196	9271	21729
Düngemittel	*31a*	172	313	174	479	4079	8457	4373	6930
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	60255	119640	48793	106386	12114	23398	11068	22389
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	14157	24276	11801	22823	8070	14509	7203	12822
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6455	13611	5289	10614	5033	8924	3566	7355
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	681	1384	668	1313	1572	3458	1226	2669
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	304	583	455	1093	338	627	251	684
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	65	117	42	76	761	1323	584	968
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	31454	51969	21913	38606	11495	21062	8378	16737
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	15716	29149	13986	27279	28477	56860	25035	53524
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3408	7199	2877	5892	14471	28769	13288	28883
Total		282341	550826	251171	506042	171797	336850	152834	310974
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 12,4%	+ 8,8%			+ 12,4%	+ 8,3%		

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.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1968, kumulativ für Januar und Februar 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Febr. 1968	Februar 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Febr. 1967
Maschinen und Apparate	280 264	21,7	544 267	250 459	21,7	491 530
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	69 260	5,4	140 044	69 394	6,0	132 534
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	56 037	4,3	106 455	46 980	4,1	94 742
Diverse Fahrzeuge	9 511	0,7	21 068	5 155	0,4	12 903
Diverse Metalle	84 877	6,6	162 366	73 071	6,3	142 867
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	48 568	3,8	101 194	36 592	3,2	72 134
Uhren	163 230	12,6	289 767	156 540	13,6	289 290
Chemische Erzeugnisse	**282 341**	**21,8**	**550 826**	**251 171**	**21,7**	**506 042**
Textilien*	127 045	9,8	247 199	119 980	10,4	239 723
Erzeugnisse übriger Industrien	172 184	13,3	340 220	145 381	12,6	284 714
Total	1 293 317	100,0	2 503 406	1 154 723	100,0	2 266 479
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:		+ 12,0 %			+ 10,4 %	

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1968	Februar 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Febr. 1967
Maschinen und Apparate	135 920	8,9	273 418	141 040	10,0	278 088
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	80 117	5,2	148 759	68 472	4,9	133 322
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 705	2,0	59 739	32 006	2,3	59 633
Diverse Fahrzeuge	169 465	11,1	329 484	125 395	8,9	246 172
Diverse Metalle	157 313	10,3	310 839	148 291	10,5	315 391
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	60 543	3,9	129 953	68 982	4,9	121 494
Uhren	7 980	0,5	15 371	8 260	0,6	15 034
Chemische Erzeugnisse	**171 797**	**11,2**	**336 850**	**152 834**	**10,9**	**310 974**
Textilien*	160 753	10,5	301 303	163 030	11,6	315 549
Erzeugnisse übriger Industrien	558 235	36,4	1 105 400	498 782	35,4	1 007 904
Total	1 532 828	100,0	3 011 116	1 407 092	100,0	2 803 561
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 8,9 %		+ 7,4 %			

*Ohne Position 5910.01

Argentinien

Mit dem neuen Arzneimittelgesetz Nr. 17663 wurden die gesetzlichen Vorschriften über den Absatz pharmazeutischer Produkte vom Februar 1967 abgeändert und ergänzt. Es sieht u. a. geringere Gewinnspannen auf Medikamenten für die pharmazeutische Industrie, für den Handel und die Apotheken vor.

Dahomey

Auf Grund des Finanzgesetzes 1968 wurden die vom Wert zu berechnenden Sätze der Abgaben auf Importwaren generell um 15% gesenkt. Die Einfuhrsteuer mit einem Satz von 5% darf jedoch nicht unterschritten werden. Von dieser Senkung sind die Einfuhrsteuer (Taxe fiscal à l'importation) sowie die globale Einfuhrabgabe einschließlich Zoll (taxe global des droits à l'importation) betroffen.

Algerien

Mit seiner Veröffentlichung im *Journal Officiel* vom 6. Februar 1968 ist der neue Zolltarif in Kraft getreten.

Jamaika

Das Abgeordnetenhaus hat am 30. Januar 1968 den Bericht des Spezialausschusses über die Dezimalisierung der Währung angenommen. Darnach wird Jamaika seine Währung voraussichtlich in den Monaten September und Oktober 1969 von Pfund (£) auf Dollar ($) zum Wert von 10 alten Shillingen umstellen.

Griechenland

Laut einer Verordnung des Außenhandelsrates vom 28. Februar 1968 sind die Zahlungsziele bei Einfuhren von bisher drei bzw. sechs Monaten auf sechs bzw. zwölf Monate erhöht worden. Von dieser Regelung sind u. a. alle Rohstoffe und Halbfertigwaren betroffen. Die Zahlungs- und Verzollungsfristen, die bisher je nach Einfuhrliste 45 und 90 Tage betrugen, sind auf 60 bzw. 120 Tage erhöht worden.

Kongo (Kinshasa)

Nach dem Kongo (Kinshasa) exportierte Waren sind spätestens vier Wochen nach Verfall der Einfuhrlizenz im Bestimmungsland zu verzollen und zu übernehmen. Eine Verlängerung dieser Frist ist nur ausnahmsweise möglich.

Uruguay

Die bei der Verzollung erhobene Einfuhrsteuer wurde für verschiedene Waren, so u. a. für Düngemittel und die zu ihrer Herstellung notwendigen Rohmaterialien sowie für Schädlingsbekämpfungsmittel, wesentlich herabgesetzt.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Design of Active-Site-Directed Irreversible Enzyme Inhibitors. Von B. R. Baker. XIII + 325 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 108 s. – Die letzten Jahrzehnte haben gewaltige Fortschritte der Proteinchemie und der Enzymologie gebracht. Diese beiden Forschungslinien vereinigen sich jetzt, indem sie manchmal erlauben, die aktiven Zentren von Enzymen selektiv und irreversibel zu markieren. Die jüngste Entwicklung auf diesem Gebiet ist das Hauptobjekt von Bakers Buch sowie kürzlich erschienene Übersichten aus anderen Forschungskreisen. Zuerst werden einige allgemeine Betrachtungen angestellt, dann folgt eine Übersicht über vorliegende Arbeiten aus dem Forschungskreis Bakers. Dies bringt natürlich eine bestimmte Vorliebe für seine eigenen Forschungsprobleme mit sich. Man mag dies kritisieren, doch hat dies den Vorteil, daß in diesem Buch der *modus operandi* für die Entwicklung gewisser Probleme diskutiert wird. Es enthält daher eine Fülle von Ideen und Informationen, die dem Leser von großem Nutzen sein können. Leider sind zahlreiche Wiederholungen vorhanden, und der Stil selbst könnte knapper sein. – Die Verleger haben das Buch mit der gewöhnlichen Sorgfalt publiziert, und leider ist auch der Preis wie gewöhnlich hoch. *G. Semenza*

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. – Das Buch stützt sich auf einen Vorlesungszyklus, welcher von PETER J. W. DEBYE an der Cornell-Universität gehalten wurde. Stil und Inhalt der Vorlesungen wurden teilweise beibehalten, um dem Leser einen möglichst lebensnahen Eindruck über die Ansichten eines Meisters seines Faches zu vermitteln. – Um auch mit der Materie weniger vertrauten Lesern das Verständnis zu erleichtern, hat der Verfasser die mathematischen Erläuterungen auf ihre einfachste Form reduziert und zudem eine Anzahl der wichtigeren Beziehungen im Detail abgeleitet. – Das Werk gibt einen klaren und detaillierten Überblick über die Entwicklung der Theorie der molekularen Wechselwirkungen. Nacheinander werden die Gleichung von VAN DER WAALS, die Grundlagen der Debye-Hückel-Theorie, Ursprung der molekularen Kräfte, molekulare Wechselwirkungen und Kolloidchemie, Modernisierung der Londonschen Wechselwirkungstheorie und Streuung elektromagnetischer Wellen behandelt. *H. Arm*

Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse. Von H. MOENKE und L. MOENKE-BLANKENBURG. Technisch-Physikalische Monographien, Band 21. 182 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1966. Gebunden MDN 26,–. – Neben der Elektronenmikrosonde wird in vielen Fällen mit Vorteil die Laser-Sonde verwendet. Mit der Erfindung des Festkörper-Lasers durch MAIMAN im Jahre 1960 wurde eine neuartige Gerätekombination, die im wesentlichen aus einem Rubin-Laser und einem Forschungsmikroskop besteht, möglich. Vereinigt man ein für visuelle Betrachtung, Messung und Beschuß kleinster Probenteilbereiche mit zeitlich und räumlich kohärenter Laser-Strahlung eingerichtetes Mikroskop mit einem Spektrographen, so entsteht eine Einrichtung für emissionsspektroskopische Mikroanalyse im Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm. Das Buch orientiert kurz über die physikalischen Grundlagen der Laser-Lichtquelle sowie eingehend über optische und elektronische Geräte und ihre Kombination zur Schaffung von Einrichtungen für die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse. Weitere Abschnitte befassen sich sodann mit der Methodik und den mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten in Chemie, Biologie, Medizin, Gerichtsmedizin, Archäologie und Mineralogie. Wer sich über diese vielversprechende Analysentechnik orientieren will, wird mit Vorteil zu diesem gut ausgestatteten Buch greifen. *Th. Hügi*

Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Von S. GÁL. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, herausgegeben von H. MAYER-KAUPP, Band XI. X + 139 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 32,–. – Die vorliegende Monographie gibt eine Systematisierung und einen Überblick über die bisher veröffentlichten Verfahren und Apparaturen der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Es wurden etwa 1700 Arbeiten über die Wasserdampfsorption fester Sorbentien berücksichtigt, wobei die Literatur der letzten Jahre bis 1964 besonders eingehend studiert wurde. Die Sorption des Wasserdampfes wird im Gegensatz zu vielen Gasen meist bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von Luft bestimmt. Sie spielt auch bei der Verderbnis von Lebensmitteln und deren Trocknung eine wichtige Rolle. Es ist bekannt, daß die Verderbnis dieser Güter nicht in erster Linie von ihrem Wassergehalt, sondern vielmehr von derem relativen Wasserdampfdruck abhängt, der gleich dem Quotienten aus dem absoluten Wasserdampfdruck über dem Lebensmittel und dem Dampfdruck des reinen Wassers bei derselben Temperatur ist. Die Sorptionsisotherme beschreibt den Zusammenhang von Wassergehalt und relativem Wasserdampfdruck einer wasserhaltigen Substanz bei konstanter Temperatur. Die Definitionen sind klar und leichtverständlich dargestellt, ebenso das Sorbat Wasser, die Methoden der Wasserdampf-Sorptionsmessungen und die Kinetik der Wasserdampf-Sorptionsvorgänge. Das schön illustrierte und empfehlenswerte Buch gibt dem Experimentator auch verschiedene Hilfsmittel zur Planung und Auswertung von Sorptionsuntersuchungen in die Hand. *H. Mohler*

Quantities and Units in Clinical Chemistry. Von R. DYBKAER und K. JØRGENSEN. X + 102 Seiten. Verlag Munksgaard, Kopenhagen 1967. Steif geheftet 60,00 Dänische Kronen. – Dieses handliche und gut präsentierte Buch enthält die Empfehlungen der Kommission für klinische Chemie der International Union of Pure and Applied Chemistry und der International Federation for Clinical Chemistry zur Vereinheitlichung der klinisch chemischen Nomenklatur. Daneben geben die Autoren eigene erweiternde Vorschläge. Die Empfehlungen bilden eine Art Kompromiß zwischen verschiedenen individuellen und nationalen Wünschen einerseits und den während der letzten zehn Jahre sich ansammelnden Vorschlägen von internationalen Körperschaften andrerseits. Das Buch stellt einen verdienstvollen Schritt im Streben nach einer internationalen Koordinierung der Einheiten und Nomenklaturen dar. *E. Lauber*

Topics in Stereochemistry. Herausgegeben von N. L. ALLINGER und E. L. ELIEL. Interscience, a division of Wiley, New York/London. Vol. 1, X + 254 Seiten, 1967; Vol. 2, XII + 252 Seiten, 1968; beide gebunden je 117 s. – Die Verfeinerung der physikalisch-chemischen Meßmethodik hat das Erkennen mancher stereochemischer Probleme in der organischen Chemie erlaubt und gleichzeitig auch deren Lösung wesentlich gefördert. Der Aktivität auf diesem Gebiet der chemischen Forschung soll die im Titel genannte neue Reihe von Fortschrittsberichten gerecht werden. Als Erscheinungsmodus ist die jährliche Herausgabe eines Bandes vorgesehen. Bisher liegen die Bände 1 (1967) und 2 (1968) mit je vier Übersichtsarbeiten vor; davon ist jede von einem Experten auf dem betreffenden Gebiet verfaßt. Mit der Anwendung physikalischer Methoden zur Lösung stereochemischer Probleme befassen sich die Abschnitte über die optische Rotations-Dispersion und den Zirkulardichroismus (P. CRABBE, Vol. 1) sowie derjenige zur Bestimmung der optischen Reinheit mit physikalischen Methoden (M. RABAN, K. MISLOW, Vol. 2). Von präparativem Interesse ist das Kapitel über den sterischen Verlauf von Anion-Additionsreaktionen an konjugiert ungesättigte Cyclohexane (E. TOROMANOFF, Vol. 2). Stereochemische Probleme in Zusammenhang mit Polymeren werden detailliert von M. GOODMAN (Vol. 2) diskutiert und grundlegende Probleme der optischen Aktivität von J. H. BREWSTER (Vol. 2) und K. MISLOW und M. RABAN (Vol. 1) behandelt. Der Konformationsanalyse wird eine Zusammenstellung der Konformationsenergien von insgesamt 40 Substituenten am Cyclohexan gerecht (zusammengestellt von J. A. HIRSCH, Vol. 1). Schließlich behandelt K. SCHLÖGL stereochemische Probleme an Ferrocenen (Vol. 1). Eine Begutachtung der einzelnen Kapitel kann nur demjenigen zustehen, der sich wie die Verfasser mit dem speziellen Gebiet der einzelnen Abschnitte intensiv befaßt. Daß in den einzelnen Kapiteln die wesentlichen Fortschritte der behandelten Materie übersichtlich und exakt dargestellt sind, dafür bürgt die Reputation jedes einzelnen der Verfasser. Ebenso hoch wie der sehr anerkennenswerte fachliche Standard der neuen Buchserie sind auch die Preise der einzelnen Bände: Für etwa 250 Seiten 117 s zu bezahlen, entspricht immerhin auch nach der Abwertung des englischen Pfundes noch einem Preis von sFr. 62.–. *O. Schindler*

Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben. Von G. TÖLG. VIII + 228 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Gebunden DM 32,–. – Im Zusammenhang mit Fragestellungen aus dem Bereich der Biochemie, bei der Aufklärung von Naturstoffen und bei der Reinheitsprüfung von Arzneisubstanzen ergibt sich in zunehmendem Maße das Bedürfnis, über ultramikroanalytische Verfahren zur Erfassung kleinster Elementmengen zu verfügen. Der Autor hat es unternommen, die bisher veröffentlichten Methoden, welche zur Bestimmung der wichtigsten, in organischen Verbindungen enthaltenen Elemente weniger als 100 μg Substanz benötigen, zusammenzustellen. Es werden einerseits Vorschriften, die für Einwaagen von Mengen über 30 μg geeignet sind, aufgeführt, anderseits beschreibt der Autor im eigenen Arbeitskreis entwickelte Verfahren, die noch weniger Substanz erfordern. – In einem allgemeinen Teil wird das Abmessen und Handhaben kleinster Stoffmengen beschrieben, und anschließend folgen Bemerkungen über Aufschlußverfahren, wobei die Sauerstoffflasche und der Aufschluß in strömenden Gasen besondere Berücksichtigung finden. In einem speziellen Teil werden die bis anfangs 1967 bekanntgewordenen Bestimmungsverfahren für die Elemente C, H, O, N, S, F, Cl, Br, J, P und As unter Angabe detaillierter Arbeitsvorschriften behandelt. Für die eigentlichen Bestimmungen werden bevorzugt titrimetrische und spektralphotometrische Methoden herangezogen. Zahlreiche übersichtliche Abbildungen und Literaturhinweise vervollständigen die einzelnen Abschnitte. – Das Buch kann jedem Analytiker, der sich mit Problemen der Ultramikroanalyse zu befassen hat, bestens empfohlen werden. *M. Sahli*

Mechanische Verfahrenstechnik. Berechnung und Projektierung. Von H. ULLRICH. XII + 473 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 98,–. – Die vorliegende Neuerscheinung behandelt die bei jeder industriellen Herstellung und Verarbeitung beliebiger Stoffe auftretenden rein mechanischen Teilschritte, die keinen gewollten Wärmeaustausch oder keine Aggregatzustandsänderung einschließen. Von der theoretischen oder empirischen Grundgleichung her bis zur praktischen Durchführung, reich illustriert durch eine Fülle von Tabellen, Kurven, Schnittzeichnun-

gen und Photographien, werden die einzelnen Operationen besprochen. Die Einleitung gibt einen Überblick über die gebräuchlichen Maßsysteme, die allgemeinen Grundgleichungen und die Ähnlichkeitslehre. Ein erstes Kapitel befaßt sich mit dem Speichern und Lagern von Gasen, Flüssigkeiten und Schüttgütern, worauf anschließend das Fördern dieser Stoffe erläutert wird. Ausführlich werden die verschiedenen Pumpen- und Gebläsetypen besprochen. Zwei weitere Kapitel sind dem Trennen und Mischen der verschiedenen Produkte gewidmet. Den Schluß macht die Besprechung der Zerkleinerung und Kompaktierung, gefolgt von einer Einführung in das Projektieren von Anlagen. Zu jedem Kapitel ist das für ein eingehenderes Studium notwendige Schrifttum aufgeführt. – Der Autor wendet sich mit dieser übersichtlichen Darstellung ebenso an den Studenten der Verfahrenstechnik wie auch an den praktisch tätigen Ingenieur, der daraus für seine Projektierung viele Anregungen entnehmen kann. *W. Richarz*

Ultra-Violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications. Von C. N. R. Rao. 2. Auflage. XIV + 210 Seiten. Butterworths, London 1967. Gebunden £ 2 10 s. – Dieses Buch ist bezüglich Inhalt und Niveau vorzüglich den Bedürfnissen des Praktikers und des Studenten höheren Semesters angepaßt. Es bietet an Theorie gerade jenes Minimum, über das der Chemiker unbedingt verfügen sollte, um die UV-Spektroskopie vielseitig und sinnvoll einsetzen zu können. Die empirischen und semiempirischen Korrelationen zwischen den spektroskopischen Eigenschaften und der Struktur werden eingehend behandelt. Ebenso ist der Beschreibung konkreter Anwendungsbeispiele und den quantitativen Messungen (Analyse von Gemischen, Bestimmung von Aciditätskonstanten usw.) ein angemessener Raum gewährt worden. Im weiteren sind auch Messungen im Vakuum-UV, Fluoreszenz, «Charge-transfer»-Komplexe und Rotationsdispersion teilweise allerdings nur kurz behandelt. Dem großen Interesse, das heute biologisch interessanten Stoffen entgegengebracht wird, ist mit einem besonderen Kapitel über Aminosäuren, Proteine und verwandte Verbindungen Rechnung getragen worden. *J. T. Clerc*

Gas Effluent Analysis. Herausgegeben von W. Lodding. XII + 220 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. – Gebunden $ 10.75. – Die vorliegende Monographie befaßt sich mit der Untersuchung jener Gase, die von einer zu untersuchenden Probe beim Erwärmen abgegeben werden, so z. B. bei der Pyrolyse, bei der Thermogravimetrie oder bei der Differential-Thermoanalyse. Es handelt sich hier um einen im Prinzip recht einfachen Problemkomplex, der allerdings für die Umsetzung in die Praxis wie kaum ein anderes Gebiet ein extrem hohes Maß an Erfahrung und *know how* bedingt. In dieser Hinsicht erfüllt das Buch ein echtes Bedürfnis, indem es die Möglichkeiten und Grenzen aufzeigt und den wertvollen Erfahrungsschatz einer Reihe von Experten einer breiteren Allgemeinheit zugänglich macht. – Im einzelnen werden Pyrolyse-Gaschromatographie, selektive Sorption und Kondensation, Gasanalyse mit Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen, Massenspektroskopie, Infrarotspektroskopie und «thermoparticulate analysis» (Untersuchungen durch Auszählen der bei einer Pyrolyse gebildeten Kondensationskeime) behandelt. Jeder Methode ist ein von Experten verfaßtes Kapitel gewidmet, in dem neben einer aktuellen Literaturzusammenstellung jeweils Theorie, Apparatives, Methodik und Anwendungen eingehend dargelegt werden. *J. T. Clerc*

Anorganikum. Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie. Von einem Autorenkollektiv. Herausgegeben von L. Kolditz. XXXIV + 1032 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967. Gebunden MDN 56,–. – Das vorliegende, sowohl Theorie und Grundlagen als auch praktische Arbeitsvorschriften enthaltende Werk beginnt mit einem Exkurs über Laboratoriumsausrüstung und allgemeine Arbeitsmethoden. Daran schließen sich Kapitel über Bausteine der Materie, chemische Bindung, Reaktionsmechanismen, Thermodynamik und Molekülbau an. Der knappen und übersichtlich dargestellten Systematik geht eine ausführliche Behandlung der wichtigsten Reaktionstypen der anorganischen Chemie voraus. Es folgen die praktischen Teile: präparative anorganische Chemie, qualitative und quantitative Trenn- und Analysenmethoden. – Die hier versuchte Kombination von umfassendem Theorie- und Praktikumsbuch besitzt zweifellos gewisse Vorteile. Aber im Bestreben, alles zu erwähnen, was jemals während eines Chemiestudiums zur Sprache kommen könnte, von der Hochfrequenztitration bis zur Schrödinger-Gleichung und vom Kernresonanzspektrum bis zur Arbeitsvorschrift für die präparative Darstellung von Schwefelwasserstoff, ist eine äußerst unübersichtliche Sammlung von Informationen bald theoretischer, bald praktischer Natur entstanden. So finden sich z. B. Angaben über die Verwendung von Ionenaustauschern in drei weit auseinanderliegenden Teilen des Buches. Das wichtige Kapitel über Struktur und Eigenschaften von Festkörpern ist wesentlich zu kurz gekommen und ist ebenfalls in verschiedene schwer auffindbare Abschnitte zerstreut. Andere Gebiete, wie z. B. die physikalische Theorie der Wägung, erscheinen wieder überdimensioniert. Unbefriedigend, weil einerseits zu fragmentarisch und andererseits für eine einführende Behandlung des Themas mit zu vielen mathematischen Einzelheiten belastet, ist die Darstellung der Theorie der chemischen Bindung. In der Gegenüberstellung der beiden Methoden wird recht unkonsequent verfahren, indem zunächst die Vorzüge der VB- vor der MO-Methode, an anderer Stelle aber die Bedeutung des Konzepts der Hybridisierung für das Verständnis der Molekülstruktur betont wird. Da der Autor den Begriff der «Resonanz» ablehnt, wirken insbesondere die Abschnitte über Mesomerie und die Paulingsche Elektronegativitätsskala unverständlich und verwirrend. Zur Charakterisierung der kovalenten Bindung hätten auch unbedingt Hinweise über die Ladungsverteilung und über die Zusammenhänge zwischen Bindungslänge, Bindungsordnung und Bindungsenergie gemacht werden sollen. – Eine Anleitung zur Durchführung von Laboratoriumsversuchen parallel zur Darstellung der Theorie, wie dies innerhalb der Systematik der Haupt- und Nebengruppenelemente geschehen ist, dürfte außerordentlich nützlich sein. Allerdings wäre es wünschenswert, solche Versuche, wenn sie der Illustration allgemeiner, bei chemischen Umsetzungen beobachteter Gesetzmäßigkeiten und der wichtigen anorganischen Reaktionstypen dienen sollen, quantitativ zu gestalten. Unbedingt hätten auch noch einfache Versuche zur Reaktionskinetik und zur quantitativen Verfolgung von Komplexbildungsreaktionen in das Buch aufgenommen werden sollen. *S. Fallab*

Théorie quantique de la réactivité chimique. Par R. Daudel. Traité de physique théorique et de physique mathématique. XXIV. Ouvrage réunis par J.-L. Destouches. 202 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Broché 38 F. – Un premier chapitre traite brièvement des concepts fondamentaux. Il veut être un résumé et sert avant tout à définir la terminologie de l'auteur. Dans un deuxième chapitre, ce dernier s'occupe des forces intermoléculaires principales, à savoir les forces électrostatiques, de polarisation, de dispersion, d'exclusion, les forces par transfert de charge et finalement la liaison hydrogène. Le problème des interactions intramoléculaires termine cette partie. Les concepts qui viennent d'être travaillés sont appliqués dans un troisième chapitre à quelques problèmes choisis de l'équilibre chimique, principalement aux effets du solvant et aux équilibres d'oxydo-réduction et d'acide-base. Une partie consacrée aux constantes de vitesse de quelques réactions de chimie organique termine le livre. – Cet ouvrage est né de conférences de troisième cycle pour chimistes. Son titre induit quelque peu en erreur en ce sens que le livre ne traite que quelques aspects de la théorie quantique de la réactivité chimique. De plus, il suppose que le lecteur connaît les deux ouvrages précédemment parus de l'auteur, ou des monographies de mécanique quantique équivalentes. Si cette hypothèse est vérifiée, ce livre est alors bon à quelques rares exceptions près, et donne une masse d'indications. En revanche, si les ouvrages antérieurs ne sont pas connus, on est trop souvent confronté avec des affirmations dont la signification reste peu claire. *T. Gäumann*

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von L. Zechmeister. Band 24. XIII + 475 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1966. – Einmal mehr ist es L. Zechmeister gelungen, eine Reihe von namhaften Autoren zu vereinigen, die im 24. Band der «Fortschritte» über den neuesten Stand der Forschung auf dem Gebiete der Naturstoffchemie berichten. – K. Biemann, einer der bekanntesten Spezialisten der Massenspektrometrie, umreißt den prominenten Platz, den diese Methode bei Strukturaufklärungen von N-haltigen Naturstoffen einnimmt. Besonders fruchtbar hat sie sich bei den kompliziert gebauten Indolalkaloiden erwiesen. Aber auch andere strukturelle Typen lassen sich durch sie erfassen. Hinweise auf die Instrumentation und die Prinzipien der Interpretation von Massenspektren leiten den Artikel ein. Bemerkungen über die hochauflösende Massenspektrometrie runden den ausgezeichneten Aufsatz ab. – Nachdem in den vergangenen Jahren auch im Pflanzenreich zahlreiche Pregnan-Derivate entdeckt worden sind und ihre entscheidende Rolle bei der Biosynthese von weiteren, C-reicheren Steroiden klarer zutage tritt, war es gegeben, die Fülle der vorliegenden Ergebnisse zu sichten und zusammenfassend darzustellen. R. Tschesche hat dies in souveräner Weise getan. – H. Kindl und O. Hoffmann-Ostenhof vermitteln einen interessanten Überblick über Biosynthese, Stoffwechsel und Vorkommen der Cyclite. – Es folgt ein von H. Erdtmann und T. Norin verfaßter Artikel über die Chemie der Ordnung der Cupressa-

les, der vor allem auch durch die Tabellen nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Taxonomen wertvolle Hinweise liefert. – A.B. TURNER faßt unter dem Begriff Chinonmethide Naturstoffe verschiedenen Ursprungs zusammen, die sich formal von Chinonen ableiten, in denen eines der Carbonylsauerstoffatome durch eine Methylen- oder substituierte Methylengruppe ersetzt ist. Im Prinzip handelt es sich um Derivate von Methylen-cyclohexadienonen. – Nachdem die Pyrrolizidin-Alkaloide vor mehr als zehn Jahren zum letztenmal Gegenstand von Übersichtsartikeln waren, macht F.L. WARREN den Leser mit den neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiete vertraut. Es sind nicht nur neue Stoffe isoliert worden, sondern auch Fortschritte in der Abklärung der absoluten Konfiguration, der Synthese und der Biosynthese erzielt worden. Ein kurzer Anhang beleuchtet noch die Pharmakologie dieser vor allem für die Leber toxischen Alkaloide. – Der letzte Artikel von H. FRAENKEL-CONRAT führt den Leser in die Welt der Chemie der Viren. Ein Überblick über chemische Struktur und Abbau der aus Viren stammenden Ribonukleinsäuren wird von einer Betrachtung über die entsprechenden Proteine gefolgt. *Ch. Tamm*

Advances in Catalysis and Related Subjects, 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. – Der vorliegende Band dieses bekannten Fortschrittswerkes umfaßt sieben Beiträge, die in drei Gruppen unterteilt werden können. Drei Abschnitte befassen sich mit Theorie, Mechanismus und Korrelation. So geben J. HORIUTI und T. NAKAMURA eine zusammenfassende Darstellung über die Theorie der aktivierten Komplexe. Die von POLANYI entwickelten Ideen über die Energie-Entropie-Beziehung bei kinetischen Gleichgewichten werden ausführlich von M. KRANS unter Berücksichtigung neuester Daten diskutiert. R.J. CVETANOVIC und Y. AMENOMIYA beschreiben die Anwendung der temperaturprogrammierten Desorptionstechnik für katalytisch wirksame Substanzen. Zwei Beiträge befassen sich mit der katalytischen Aktivität. H.H. VOGE und C.R. ADAMS geben einen interessanten Überblick über die katalytische Oxydation von Olefinen, einem Gebiet von sehr großer industrieller Bedeutung. C.P. POOLE jr. und D.S. MACIVER zeigen am Beispiel der physiko-chemischen Eigenschaften von Chromoxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren die zunehmende Bedeutung der Festkörperphysik und der damit verbundenen experimentellen Technik im Zusammenhang mit dem Studium der Katalyse auf. Der Artikel von K. TANABE und T. TAKESHITA befaßt sich mit katalytischer Aktivität und Säurestärke fester Metallsulfate; letztere stellen eine Gruppe von Katalysatoren dar, die in den letzten Jahren vor allem in Japan entwickelt worden sind. S. SRINIVASAN, H. WROBLOWA und J.D.M. BOCKRIS konzentrieren sich auf das in den letzten Jahren im Zusammenhang mit den Brennstoffzellen stark in Entwicklung stehende Gebiet der Elektrokatalyse. Der 17. Band der «Advances in Catalysis» gibt damit gesamthaft einen wertvollen Einblick in die heutigen Tendenzen der Katalyseforschung und dürfte von allen auf diesem Gebiet tätigen Chemikern und Physikern sehr begrüßt werden. *G. Gut*

Hochauflösende ESR-*Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikalionen.* Von F. GERSON. Chemische Taschenbücher, Band 1, herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD. X + 210 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Broschiert DM 16,–. – Im vorliegenden Eröffnungsband der neuen Taschenbuchserie des Verlags Chemie wird aus dem weiten Feld der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) bewußt ein relativ enges Gebiet herausgegriffen und damit ihre besonders für die theoretische Chemie wesentliche Aussagekraft exemplifiziert. In einem *ersten allgemeinen Teil* wird das Hauptgewicht auf die Deutung der Spektren gelegt. Als Grundlage für das Verständnis der Beziehung der Hyperfeinstruktur aufgelöster ESR-Spektren zur Elektronenverteilung dient hauptsächlich die Hückelsche Theorie (HMO); Vertrautheit mit derselben wird vorausgesetzt. Die für die ESR zentralen Begriffe Spindichte und Spinpopulation (integrierte Spindichte über den Bereich eines Atoms im Molekül) werden scharf auseinandergehalten. Das Durchrechnen der zwei Anhangskapitel über Spinpolarisation würde wesentlich erleichtert durch die klare Kennzeichnung des Spindichteoperators als Produkt der z-Komponente des Spinoperators, $2S_z$ und der δ-Funktion an der betreffenden Stelle. – Im *experimentellen Teil 2* wird anhand eines großen Tatsachenmaterials die Beziehung zu den in Teil 1 erarbeiteten theoretischen Grundlagen hergestellt. Graphische Darstellungen und Tabellen zeigen für alternierende Kohlenwasserstoffe, innerhalb welcher Grenzen die McConnell-Beziehung Gültigkeit beanspruchen kann. Für Radikale heterozyklischer (insbesondere N) Verbindungen und substituierter Verbindungen (CH_3) gehen die Bemühungen um die experimentelle Festigung ähnlicher Beziehungen, doch besteht hier vergleichsweise größere Unsicherheit über die Größen der Proportionalitätskonstanten. – Interessant, aber etwas außerhalb des Rahmens des Buches liegend ist der Hinweis auf die Möglichkeit, durch Reduktion von 1,2-Dionen zu Semidionanionen konformative Probleme lösen zu können (Methode von G. RUSSELL). – Der Chemiestudent in höheren Semestern wird den didaktisch vorzüglichen Aufbaud es Buches zu schätzen wissen. Der MO-theoretisch interessierte Fachmann und Hochschullehrer wird es gerne konsultieren, besonders auch wegen seines bis 1966 gut nachgeführten Literaturverzeichnisses. Dem Praktiker dient die eindrückliche Klarheit der Spektren hochsymmetrischer Moleküle und die Aussagekraft der geschickt gehandhabten HMO-Theorie als Wegweiser zur Interpretation von Spektren neuer Radikale, auch dann, wenn wegen Asymmetrie des Moleküls oder in festen Matrizen keine gute Auflösung erwartet werden kann. *H. Loeliger*

Basic Principles of Chemistry. Von H.B. GRAY und G.P. HAIGHT jr. XVIII + 595 Seiten. Verlag Benjamin, New York 1967. Gebunden $ 9.75. – Das vorliegende Werk ist ein Lehrbuch der allgemeinen Chemie, das sich an junge Studenten richtet, die in der Mittelschule mit Chemie keinen oder nur wenig Kontakt gehabt haben. Das Hauptgewicht legen die Verfasser auf die Strukturchemie (Struktur der Materie, Anordnung der Elektronen und Atome), die chemische Dynamik (Verhalten der Atome und Moleküle bei den chemischen Umwandlungen) und auf die Synthese. Sie versuchen, die unnatürliche Trennung zwischen anorganischen und organischen Strukturen und Reaktionen nach Möglichkeit zu überwinden und das Gemeinsame herauszuarbeiten. In den 19 Kapiteln kommen alle wesentlichen Themen, wie etwa Kinetik der Gase, Gleichgewichte, Atomstruktur, Lichtabsoption, chemische Bindung, molekulare Orbitale, Säure-Basen-Gleichgewichte, Redox-Systeme, Koordinationsverbindungen, Chemie der Nichtmetalle zur Sprache. Die Darstellungen sind durch zahlreiche anschauliche Figuren und Tabellen aufgelockert. Jedes Kapitel enthält Hinweise auf weitere Spezialliteratur und, wie es in jedem guten amerikanischen Lehrbuch üblich ist, einen Katalog von Fragen und Problemen, anhand derer der Leser seine Kenntnisse überprüfen kann. Die eingestreuten «Pictures Essays» über ausgewählte, besonders aktuelle Themata sollen zu vertieftem Studium anregen und bereits den Anfänger etwas mit der Atmosphäre der wissenschaftlichen Front vertraut machen. Ich kann das klar geschriebene Buch, das auch sorgfältig gedruckt und ausgestattet ist, jedem Chemiestudenten bestens empfehlen. *Ch. Tamm*

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 167 s. – In der von E.S. PERRY und A. WEISSBERGER herausgegebenen Reihe «Technique of Organic Chemistry» liegt nun der Band *Thin-Layer Chromatography* vor. Als Autor zeichnet JUSTUS G. KIRCHNER, welcher 1951 durch die Einführung der heute meist angewandten Technik der Dünnschichtchromatographie (DC) einen wesentlichen Beitrag zur praktischen Entwicklung der Methode geleistet hat. – Der Text gliedert sich in zwei Teile; auf 240 Seiten wird die Technik der DC dargestellt. Besondere Aufmerksamkeit schenkt der Autor der Schichtbereitung aus den gebräuchlichen Adsorbentien (Kieselgel, Alox, Kieselgur, Cellulose, modifizierte Cellulosen, Ionenaustauscherharze, Polyamide, Sephadex, Polyäthylen usw.). Es werden Hersteller angegeben und auch Qualitätsunterschiede erwähnt. Im weiteren werden die verschiedenen Methoden zur Entwicklung der Chromatogramme beschrieben, sowie die Revelation (Detection) der chromatographierten Substanzen, mit tabellierten Angaben über eine Vielzahl spezifischer Nachweisreagenzien. Recht detailliert sind auch die Arbeitsweisen der quantitativen Auswertung der Chromatogramme dargelegt. Der zweite Teil beschreibt auf fast 500 Seiten die Anwendung der DC auf verschiedene Stoffklassen. So finden besondere Erwähnung: Alkaloide, Alkohole, Amine, Aminosäuren + Peptide, Antibiotika, anorganische Ionen, ätherische Öle + Terpene, Carbonylverbindungen, Farbstoffe, Kohlenhydrate, Kohlenwasserstoffe, Lipide, Nukleinsäuren + Nukleotide, Pestizide, Pharmazeutika, Phenole, Säuren, Steroide sowie einige spezielle Gruppen wie Antioxidantien, Weichmacher, oberflächenaktive Stoffe usw. Der Verfasser bemüht sich, Methoden und die damit erzielbaren Erfolge in konzentrierter Form anhand wichtiger Arbeiten darzulegen. Reichlich eingestreute Literaturzitate ermöglichen es, Originalarbeiten gezielt aufzusuchen. – Das Buch bietet dem Praktiker die Vorteile einer übersichtlichen Vorschriftensammlung der DC (Index 50 Seiten). Zahlreiche Beispiele erlauben es, für ein eigenes Trennproblem bereits erprobte Me-

thoden auszuwählen (Literatur teilweise bis 1965). Im Zeitalter der Autorenkollektive erstaunt es, eine derartig umfassende Arbeit von einem einzelnen so erfolgreich bewältigt zu sehen. Selbstverständlich hat der Einzelautor nicht die Möglichkeit, auf allen Teilgebieten erschöpfende Kenntnisse anzubieten, doch kommt diese Beschränkung einer strafferen Gestaltung des Werkes zugute.

F. Cardinaux/M. Brenner

Theorie der Molekülspektren. Von W. A. Bingel. Chemische Taschenbücher, Band 2, herausgegeben von W. Foerst und H. Grünewald. X + 206 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1967. Broschiert DM 16,–. – Dieses Werk gibt eine kurze Einführung in das Gebiet der Elektronenspektren kleiner Moleküle. Es wendet sich in erster Linie an den interessierten Chemiker und ist daher einfach gehalten. Der Autor verzichtet bewußt auf eine ausführliche theoretische und mathematische Behandlung. Einige Kenntnisse der elementaren Quantenmechanik sind nützlich, jedoch nicht unbedingt erforderlich zum Verständnis des dargebotenen Stoffes. – Die einleitenden Kapitel behandeln kurz die wichtigsten Eigenschaften der Rotations-, Vibrations- und Elektronenspektren. Im zentralen Teil des Buches folgt eine ausführliche Beschreibung der Elektronenstruktur einfachster Moleküle. Diese aufgrund quantenchemischer Methoden hergeleiteten Ergebnisse werden dauernd mit den Resultaten der spektroskopischen Untersuchungen verglichen. Dieses gegenseitige Wechselspiel ist typisch und liefert ein gutes Bild dieses Forschungszweiges. Man findet hier eine Fülle von Informationen über die Struktur und Eigenschaften kleiner Moleküle entsprechend dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse. Ein Literatur- und Sachregister und ein Verzeichnis der diskutierten Moleküle beschließen dieses nützliche und preiswerte Werk.

A. Bauder

Carbonium Ions. An Introduction. Von D. Bethell und V. Gold. XII + 387 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden $ 16.00. – Über das Carbonium-Ion sind in den letzten drei Jahrzehnten mehr Arbeiten veröffentlicht worden als über jedes andere Problem der physikalisch-organischen Chemie; es war (und ist vielleicht immer noch) *das* «Mode-Thema»: Von einem weisen, welthekannten Organiker gibt es einen gedruckten Vortrag, den er an einer amerikanischen Hochschule hielt und in dem er einleitend sagt, man habe ihm empfohlen, sein Thema auf Carbonium-Ionen auszurichten, andernfalls werde er kaum ein großes Echo finden! Diese Bemerkung seien der Besprechung des Buches von Bethell und Gold aus verschiedenen Gründen vorausgeschickt: Zunächst ist es sehr überraschend, daß dieses Thema erst heute Gegenstand einer Monographie wurde (ein zweites, mehrbändiges Werk von Olah und von Schleyer ist jedoch bereits angekündigt!). Andererseits ist dieses Buch bemerkenswert, weil es Bethell und Gold gelungen ist, eine klare, übersichtliche und gegenüber allen «Schulen» kritische Darstellung des Gebietes zu geben. Das zeigt etwa das Einleitungskapitel, in dem u.a. diskutiert wird, warum die Autoren z.B. für das Ion $C_2H_5^+$ weder den (falschen) Ausdruck Äthylcarbonium-Ion noch das an sich korrekte Wort Methylcarbonium-Ion, sondern die Bezeichnung Äthyl-Kation wählten. Die Zurückhaltung gegenüber andern Wortschöpfungen, die in diesem Gebiet ja häufig sind, fällt in diesem Buch an manchen Stellen wohltuend auf. Jeder an Carbonium-Ionen interessierte Leser wird das Kapitel über verbrückte Ionen genau studieren: Er wird sich darüber freuen, denn es regt zum Denken an und läßt besser als manche Originalarbeiten erkennen, wo in den einzelnen Fällen die Grenzen der Aussagekraft von experimentellen Resultaten liegen. Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen; die Diskussion über ungeklärte Probleme wird davon wesentlich profitieren können.

H. Zollinger

Die Begründung der Elektrochemie und Entdeckung der ultravioletten Strahlen. Von J. W. Ritter. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 2. 105 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968. Broschiert DM 14,–. – «Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften» erscheinen seit dem Jahre 1889. Sie bedeuten für jeden historisch interessierten Naturwissenschafter ein Geschenk. Leider sind sie restlos vergriffen. Es ist der Akademischen Verlagsgesellschaft Frankfurt hoch anzurechnen, daß sie die über 200 Bändchen im Ostwaldschen Geiste als «neue Folge» fortsetzt. Bisher sind drei Arbeiten erschienen, und weitere befinden sich im Stadium der Vorbereitung. Die vorliegende Publikation bringt Ausschnitte und ganze Originalabhandlungen aus den Arbeiten Johann Wilhelm Ritters (1776–1810), der als Begründer der Elektrochemie und als Entdecker der ultravioletten Strahlen in der Entwicklungsgeschichte der Chemie eine wesentliche Rolle spielt. Der von Dr. A. Hermann (Institut für Geschichte der Naturwissenschaften, München) verfaßte Kommentar ist glänzend geschrieben und ermöglicht jedem Leser, zu einem völligen Verständnis der gesamten historischen Situation zu gelangen, in die Ritters Werk, Ritters Leistung und Ritters romantisch-eigenwillige Persönlichkeit eingebettet sind.

E. Rey

An Introduction to Chemical Metallurgy. Von R. H. Parker. XIV + 361 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden 45 s (ca. Fr. 24.–). – Der Autor, Lehrer für chemische Metallurgie am Sheffield College of Technology, beabsichtigt vor allem, metallurgische Grundlagen und weniger die praktischen Details einzelner metallurgischer Verfahren, was durch die Konzentration auf das Wesentliche betont wird, zu vermitteln. Deshalb wurden in den ersten drei Kapiteln die thermodynamischen Grundlagen der metallurgischen Vorgänge (Einleitung zur Thermodynamik, 37 Seiten; Entropie, freie Enthalpie und chemisches Gleichgewicht, 48 Seiten; Lösungen, 35 Seiten) behandelt, dann die Reaktionskinetik (38 Seiten), Elektrochemie (53 Seiten) und Zwischenflächenphänomene (51 Seiten). Die folgenden Kapitel sind der Behandlung der Gewinnung und der Raffination der Metalle (56 Seiten) gewidmet. Das Buch schließt mit der Erörterung der Korrosions- und Elektrodepositionsvorgänge (36 Seiten). Das preislich günstige Buch ist eine gut gelungene Einführung zu den metallurgischen Grundlagen und kann denjenigen, die sich die metallurgischen Kenntnisse aneignen oder auffrischen möchten, d.h. den Studierenden und den Fachleuten in der Praxis, die mit Metallen zu tun haben, empfohlen werden.

B. Marincek

Fluorescence. Theory, Instrumentation, and Practice. Herausgegeben von G. G. Guilbault. XXVIII + 697 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 15.75. – Im Gegensatz zu dem, was der Titel verspricht, ist das Buch *Fluorescence* kein Lehrbuch, welches ins Gebiet von Theorie und Experiment einführt und es erschöpfend behandelt, sondern nur eine Zusammenstellung von Referaten, die im April 1967 an einem Symposium in Florida von ausschließlich angelsächsischen Autoren gehalten wurden. Dies bringt notwendigerweise mit sich, daß der Inhalt, obwohl es ein sehr spezielles Gebiet betrifft, doch recht heterogen ist, da er die Interessen und Arbeitsgebiete der vierzehn verschiedenen Referenten umfaßt. Es ist klar, daß auf diese Art das Gebiet der Fluoreszenz im allgemeinen nicht gedeckt wird. Hingegen ist es sicher von Vorteil und stimulierend, daß die verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Fluoreszenzspektroskopie aufgezeigt werden. Unter diesen sind speziell zu erwähnen: Bestimmung der Geschwindigkeit von Energietransfers, qualitative Analyse in der anorganischen Chemie, Lösung von Problemen in der Proteinchemie und in der Photosynthese. Das Buch wendet sich vornehmlich an den Experimentator, und abgesehen von den vier einleitenden Referaten wird das Gebiet der Theorie der Fluoreszenzemission kaum berührt. Es ist die Meinung des Referenten, daß je nach Arbeitsrichtung der potentielle Leser sich jeweils nur für wenige Themen interessiert, d.h. soweit sie sein eigenes Arbeitsgebiet betreffen. Das vorliegende Buch ist deshalb in einer Institutsbibliothek durchaus am Platz.

P. Seiler

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band 25. Herausgegeben von L. Zechmeister. VII + 348 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1967. Gebunden DM 79,–. – Der neueste Band der bewährten Zechmeisterschen «Fortschritte» vereinigt neun Übersichtsartikel, die über die jüngsten Entwicklungen in ausgewählten Naturstoffgebieten in gewohnt kompetenter Weise informieren. – Die Zahl der natürlichen Acetylenverbindungen ist in den letzten zehn Jahren von etwa 50 auf etwa 440 gestiegen. Allein diese Tatsache rechtfertigt einen zusammenfassenden Artikel. Damit sind auch die biogenetischen Zusammenhänge in dieser Klasse von Naturstoffen klarer geworden. Diese sind im Aufsatz von F. Bohlmann in ausgezeichneter Weise herausgearbeitet worden. – P. R. Ashurst berichtet über die Chemie der aus Hopfen gewonnenen Stoffe, die für das Aroma und den bitteren Geschmack des Biers verantwortlich sind. Es handelt sich u.a. um die Humulinsäuren, Humulone und Lupulone. – Es folgt ein Bericht von J. Romo und A. Romo de Vivar über die Pseudoguaianolide, eine Gruppe von Sesquiterpenen. Vier schöne Farbphotos tragen zur Auflockerung des Textes bei. – J. K. Sutherland faßt unsere Kenntnisse über die Nonadride, eine interessante kleine Gruppe von Pilzmetaboliten, die einen neungliedrigen Ring und zwei Fünfring-Anhydrid-Gruppierungen enthalten, zusammen. Die beiden Hauptvertreter sind die Glauconsäure und die Byssochlamsäure. – Über die Auronglykoside, eine Klasse von gelben Blütenpigmenten, handelt der Aufsatz von L. Farkas und L. Pallos. Diese Verbindungen stehen den Flavonoiden nahe. – R. Mechoulam und Y. Gaoni fassen die neuesten Ergebnisse über die Inhaltsstoffe

des Haschisch zusammen. – Unsere Kenntnisse über die toxischen Peptide von *Amanita Phalloides* verdanken wir den grundlegenden Untersuchungen von TH. WIELAND. So ist es ein glücklicher Gedanke, ihn selbst über diese hochinteressanten Verbindungen berichten zu lassen. – In kurzen Artikeln referieren E. WALDTSCHMIDT-LEITZ und H. KLING über die Prolamine, die Bestandteile des Eiweißes von Getreidesamen sind. Die Struktur dieser Stoffe ist noch unbekannt; man kennt lediglich die Aminosäure-Zusammensetzung und die endständigen Aminosäuren. – Im letzten Übersichtsreferat befaßt sich G. A. MORRISON mit der Konformationsanalyse einiger Alkaloide, wobei er nach einer allgemeinen Einleitung vor allem die Yohimbin-Gruppe und verwandte Verbindungen sowie die aus Amaryllidaceen isolierten Stoffe (Tazettin, Lycorin) diskutiert. – Überblickt man die Serie dieser Artikel, so kann man mit Befriedigung feststellen, daß sie im großen und ganzen dem gewohnten Niveau der «Fortschritte» gerecht werden. Druck und Ausstattung des Bandes sind wie immer hervorragend. Angesichts der steigenden Preise kann man sich allerdings fragen, ob eine etwas weniger luxuriöse Edition den Ansprüchen des durchschnittlichen Lesers nicht ebenso genügen würde.

Ch. Tamm

Synthesen mit Kohlenmonoxid. Von J. FALBE. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 10. VII + 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Gebunden DM 48,–. – Mit dem vorliegenden Band aus der bekannten Reihe «Organische Chemie in Einzeldarstellungen» wurde versucht, die Ergebnisse von Forschung und Entwicklung der Kohlenmonoxid-Chemie zusammenzufassen. Dies ist sicher eine schwierige Aufgabe, wenn man bedenkt, daß sich dieses Gebiet infolge der technischen Bedeutung einiger ihrer Produkte im letzten Jahrzehnt kräftig entwickelt hat und somit eine Fülle von Material gesichtet werden mußte. Schon ausführlich bekannte Gebiete, wie Fischer-Tropsch-Synthesen, Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Derivaten von Ammoniak und der anorganischen Chemie zuzurechnenden Reaktionen wurden deshalb bewußt ausgeklammert, sofern sie nicht zum Verständnis der Reaktionsmechanismen notwendig waren. Das Buch ist straff gegliedert und enthält die Kapitel über Hydroformylierungen (Roelen-Reaktionen), Carbonylierung mit Metallcarbonylkatalysatoren (Reppe-Reaktionen), Carbonylierung mit sauren Katalysatoren (Koch-Reaktionen) und Ringschlußreaktionen mit Kohlenmonoxid. Im weiteren soll auch erwähnt werden, daß die BASF dem Verfasser eine Reihe bisher nicht veröffentlichter Arbeiten zur Verügung stellte und daher wesentlich zur Abrundung der Kapitel, speziell über Reppe- und Koch-Synthesen, beitrug. Das Buch bietet einen wertvollen Überblick über ein wichtiges Teilgebiet der organischen Chemie, enthält es doch nicht weniger als 800 Literaturzitate der neuern und neuesten Literatur. Es kann somit jedem Praktiker und fortgeschrittenen Studenten als Einführungs- und Nachschlagewerk empfohlen werden.

F. Müller

1,2-Cycloaddition Reactions. The Formation of Three- and Four-Membered Heterocycles. Von LINDA LEE MULLER und J. HAMER. X + 362 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1967. Gebunden 140 s. – Der Herausgeber der Interscience-Monographien-Serie, G. A. OLAH, bemerkt in seinem Vorwort sehr zutreffend, daß dem Verfasser einer Monographie die Aufgabe zufalle, das umfangreiche Tatsachenmaterial kritisch zu sichten und in möglichst klarer Form die wesentlichen erreichten Fortschritte, ja sogar neue sich abzeichnende Wege aufzuzeigen. – Das vorliegende Werk ist das Resultat einer gründlichen und weitgehend vollständigen Literaturrecherche. In der viel zu knappen Einleitung (3 S.) vermißt man vor allem eine Diskussion der Woodward-Hoffmann-Regel sowie der stereoelektronischen Gegebenheiten von Drei- und Vierringsystemen. Im Abschnitt II (106 S.) über Dreiringe werden Epoxide nicht behandelt, dagegen fällt positiv auf, daß außer den Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthaltenden Heterozyklen auch die neueren Ergebnisse über Dreiringe mit Silicium und Germanium aufgeführt sind. Der Abschnitt III über Vierringe (227 S.) umfaßt alle wichtigen Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthaltenden Heterozyklen mit einem, zwei bzw. drei Heteroatomen. – Die Autoren haben sich bemüht, die diskutierten Reaktionen übersichtlich zu formulieren – wobei aber in Abschnitt II einige Fehler zu berichtigen sind – und die bekannten physikalischen und spektroskopischen Daten tabellarisch zu ordnen. Die NMR-Tabellen sind zum Teil nicht sehr zweckmäßig. Die Zuordnung der Signale wird dem Leser überlassen, relative Intensitäten und Multiplizitäten der Signale sind aus Fußnoten zu entnehmen, zudem fehlt in einigen Fällen die Angabe, ob es sich um ϑ-Werte oder τ-Werte handelt. Leider lassen Gliederung und Klarheit des Textes zu wünschen übrig. Die Tendenz der Autoren, einer übersichtlichen Interpretation der Ergebnisse eine eher geschichtliche und neutrale Darstellung vorzuziehen (vgl. Vorwort), führt dazu, daß zu viele unrichtige Strukturvorschläge zu ausführlich diskutiert (vgl. z. B. S. 107–10) und zum Teil antiquierte mechanistische Vorstellungen übernommen werden (vgl. z. B. S. 26). – Gesamthaft gesehen enthält die Monographie zuviel unnötigen Ballast, dafür werden allgemeine theoretische und experimentelle Gesetzmäßigkeiten zuwenig betont. Als weitgehend vollständige Literaturrecherche ist das Buch für den Spezialisten wichtig, dagegen zur Vermittlung eines Überblicks für den allgemein interessierten Chemiker wenig geeignet.

M. Neuenschwander

Psychopharmacological Agents, Vol. II. Edited by M. GORDON. XVIII + 622 pages. Academic Press, New York/London 1967. Bound $25.00. – In der von GEORGE STEVENS begründeten Reihe von Monographien zum Thema «Medicinal Chemistry» ist den Psychopharmaka, dem Umfang und der Bedeutung dieser Stoffklasse Rechnung tragend, ein Doppelband gewidmet. Von *Psychopharmacological Agents* erschien Band I 1964, und drei Jahre später ist nun auch Band II dieser von MAXWELL GORDON redigierten Monographie herausgekommen. – Die für die psychiatrische Praxis eminent wichtige Stoffklasse der Phenothiazine sowie Haloperidol und verwandte Butyrophenone bilden den Hauptinhalt des zweiten Bandes, neben einem interessanten Kapitel über biochemische Grundlagen von Geisteskrankheiten und Ergänzungen zum Band I über verschiedne Aspekte der Monoaminoxydase-Hemmer. Alle Kapitel sind von kompetenten Fachleuten geschrieben worden. – Die Phenothiazine, die seit der Einführung ihrer ersten Vertreter als Tranquillizer und Neuroleptika vor ungefähr fünfzehn Jahren eine so umfassende Bearbeitung und ausgedehnte therapeutische Anwendung gefunden haben wie keine andere Gruppe der Psychopharmaka, erfahren in der vorliegenden Monographie nach allen Aspekten eine möglichst erschöpfende Darstellung. Daß eine Auswahl getroffen werden mußte, ergibt sich aus der Tatsache, daß z. B. allein über das Chlorpromazin schon über 2000 Publikationen erschienen sind. So gibt der Autor des Kapitels Phenothiazine, MAXWELL GORDON, bei der Darstellung der Pharmakologie dieser Stoffgruppe als repräsentatives Beispiel einen Überblick über die in den Jahren 1963/1964 erschienenen pharmakologischen Arbeiten, die das Chlorpromazin zum Gegenstand haben. Die Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung in der Reihe der Phenothiazine basieren auf einem selten reichen experimentellen Material, zu dem der Autor selbst wesentlich beigetragen hat. In Form einer über 150 Seiten umfassenden Bibliographie sind die Publikationen über die therapeutisch wichtigsten Vertreter der Phenothiazine zusammengestellt, so daß alles Wissenswerte über diese bedeutendste Psychopharmaka-Gruppe dargeboten und der Zugang zur Originalliteratur erschlossen wird. – Das Buch, das in erster Linie für pharmazeutische Chemiker und Pharmakologen bestimmt ist, wird auch für Kliniker und Biochemiker, für alle, die mit Psychopharmaka zu tun haben, von großen Nutzen sein.

A. Hofmann

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K. G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCI. Band V, 2. Teil: *Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze.* Schriftleitung: L. ACKER. XXIV + 608 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 174,60.

Biochemical Preparations, Vol. 12. Herausgegeben von W. E. M. LANDS. X + 152 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 80 s.

Substoichiometry in Radiochemical Analysis. Von J. RUZICKA und J. STARY. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 30. XII + 150 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 55 s.

An Introduction to Physical Organic Chemistry. Von E. M. KOSOWER. XVI + 503 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 115 s.

Chemical Process Development, Part 1. Von D. G. JORDAN. XXIV + 404 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 255 s.

Handbook of X-Rays. For Diffraction, Emission, Absorption, and Microscopy. Von E. F. KAELBLE. X + 1120 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/London 1968. Gebunden £ 18.4.0.

Analytical Chemistry of Nickel. Von V.M. PESHKOVA und V.M. SAVOSTINA. Übersetzt aus dem Russischen. XII + 178 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1967. Gebunden $ 11.50.

Analytical Chemistry of Beryllium. Von A.V. NOVOSELOVA und L.R. BATSANOVA. Übersetzt aus dem Russischen. VI + 220 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden $ 12.75.

University Chemistry (bilingue: Français/English). Von B.H. MAHAN. X + 662 Seiten. Verlag Addison-Wesley, London 1967. Broschiert Fr. 52.–.

Chemie – Gesetze, Formeln, Übersichten. Von G. LUDWIG und W. STEINER. 2., durchgesehene Auflage. 392 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 12,90.

Chemie. Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen. Verfaßt von einem Autorenkollektiv. 6., durchgesehene Auflage. 505 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 13,80.

Kernresonaz-Spektrum und chemische Konstitution, Band 1: *Die spektralen Kernresonazparameter von Verbindungen mit analysiertem Spektrum.* Von W. BRÜGEL. XVIII + 235 Seiten. Tabellenwerk. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1968. Komplett in Kunststoffordner DM 140,–.

Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol. 1. Herausgegeben von I. WENDER und P. PINO. XIV + 517 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 175 s.

P^{31} Nuclear Magnetic Resonance. Von M.M. CHRUCHFIELD, C.H. DUNGAN, J.H. LETCHER, V. MARK und J.R. VAN WAZER. Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5. X + 492 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 220 s.

An Introduction to Co-ordination Chemistry. Von D.P. GRADDON. 2nd Edition. International Series of Monographs in Inorganic Chemistry, Vol. 3. VIII + 164 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 48 s 6 d.

Preparative Organic Photochemistry. Herausgegeben von A. SCHÖNBERG unter Mitarbeit von G.O. SCHENK und O.A. NEUMÜLLER. XXIV + 608 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 148,–.

Jahrbuch 1967 des Landesamtes für Forschung. Herausgegeben vom Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen. 607 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1967. Gebunden DM 58,–.

Analysis of High-Purity Materials. Von I.P. ALIMARIN. Übersetzt aus dem Russischen. XVIII + 584 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden $ 20.25.

Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids & Glasses. Von A. BONDI. XXII + 502 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 175 s.

Services for the Chemical Industry. Herausgegeben von J.D. PRATT und T.F. WEST. XII + 203 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1968. Gebunden 35 s.

Manufactured Carbon. Von H.W. DAVIDSON, P.K.C. WIGGS, A.H. CHURCHOUSE, F.A.P. MAGGS und R.S. BRADLEY. X + 112 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1968. Gebunden 27 s 6 d.

Intermolecular Forces. Herausgegeben von J.O. HIRSCHFELDER. Advances in Chemical Physics, Vol. 12. Herausgegeben von I. PRIGOGINE und S. RICE. XII + 643 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 210 s.

Organic Syntheses, Vol. 47. Herausgegeben von W.D. EMMONS. X + 140 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 54 s.

The Alkaloids, Vol. X. Herausgegeben von R.H.F. MANSKE. XVIII + 668 Seiten. Academic Press, New York/London 1968. Gebunden $ 28.00.

Mises au point de chimie analytique, pharmaceutique et bromatologique. Publiées sous la direction de J.A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 17e série. 240 pages. Masson, Paris 1968. Broché 68 F.

Problèmes de chimie physique, Tome I: *Atomistique et liaison chimique.* Par J. GILBERT. 256 pages. Masson, Paris 1967. Broché 60 F.

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil I. Im Auftrag des Bundesrates bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuch-Kommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. 5., völlig neu bearbeitete Auflage. ca. 500 Seiten. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967. Gelocht in Ordner: Fr. 60.–.

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band II: *Produkten-Verzeichnis.* 308 Seiten. Herausgegeben vom Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1968. 12. Auflage. Gebunden Fr. 35.–.

Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Herausgegeben von H.A.O. HILL und P. DAY. XII + 627 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 120 s.

The Chemistry of the Amino Group. Von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. XIV + 813 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 200 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Trichromiefärbeverfahren für ® Lanasol-Farbstoffe

Das Sortiment der Reaktivfarbstoffe mit aktivierter Reaktivgruppierung für die Wollfärberei und -druckerei hat mit der Aufnahme von *Lanasolrot 6G* und *Lanasolblau 3G* eine entscheidende Erweiterunge erfahren. Gemeinsam mit dem bereits im Sortiment befindlichen *Lanasolgelb 4G* bilden die beiden neuen Farbstoffe ein ideales Trichromiersystem zur Erzielung gedeckter Braun-, Beige-, Olive-, Grau- und Bordeauxtöne. Die drei Farbstoffe weisen ein analoges Aufziehverhalten und eine ausgezeichnete Faseregalität auf. Das Färbeverfahren für Lanasol-Farbstoffe wurde gegenüber dem bisher empfohlenen leicht abgeändert, was eine Neufassung des Textteiles der Musterkarte 3300 «Lanasol-Farbstoffe auf Wolle» erforderlich machte.

®*Lanasolrot 6G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues lebhaftes, gelbstichiges Rot unserer Reaktivfarbstoffe für die Wollfärberei und -druckerei. Der neue Farbstoff dient vor allem in der *Trichromiefärberei* zur Erzielung von Braun-, Beige-, Grau-, Olive- und Bordeaux-Nuancen; zudem wird er zur Herstellung von hellen Scharlachtönen empfohlen. Eigenschaften, Einsatzgebiete sowie das vorzügliche Echtheitsniveau entsprechen dem Lanasol-Standard. Besonders erwähnt seien die ausgezeichnete Faseregalität, die hohe Lichtechtheit und für den Druck die vorzügliche Auswaschbarkeit.

® = Registrierte Marke.

®*Lanasolblau 3G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine lebhafte, grünstichige Blaumarke unserer Reaktivfarbstoffe für die Wollfärberei und -druckerei. Der neue Farbstoff ist vor allem als Kombinationselement zur Erzielung von Braun-, Grau-, Bordeaux-, Olive- und Beigetönen nach dem *Trichromieverfahren* interessant und liefert in Mischung mit Lanasolblau 3R eine Gamme reiner Blaunuancen. Eigenschaften, Einsatzgebiet sowie das vorzügliche Echtheitsniveau entsprechen dem Lanasol-Standard. Hervorzuheben sind die ausgezeichnete Faseregalität sowie für den Druck die gute Auswaschbarkeit.

®*Neonyl-Farbstoffe.* In Ergänzung zur bisherigen Konzeption der CIBA für das Färben von Polyamidfasern – ®Cibacet-Farbstoffe für helle, ®Tectilon-Farbstoffe für mittlere und ®Avilonlicht-Farbstoffe für tiefe Nuancen mit hohen Echtheitsansprüchen – wird die neu geschaffene Reihe der Neonyl-Farbstoffe vor allem zur Erzielung dunklerer Töne empfohlen. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich über alle Aufmachungsformen von Polyamid-6,6 und -6. Alle Neonyl-Farbstoffe genügen den folgenden Forderungen: gutes Aufbauvermögen, als Selbstfarbstoffe und für Kombinationen geeignet, keine gegenseitige Blockierung, Decken der Streifigkeit unter Zusatz von Egalisiermittel PAW, schwach sauer färbbar, gute Lichtechtheiten, gute Naßechtheiten (gegebenenfalls mit einer ®Cibatex-PA-Nachbehandlung), einfaches Färbeverfahren, wirtschaftlich.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 6 1968 Pag. 261–292

Reactivities and Nomenclature of Vinyl-Type Compounds*

By C. E. SCHILDKNECHT

Gettysburg College, Department of Chemistry, Gettysburg (Pennsylvania, USA)

Contrary to SHAKESPEARE's Juliet the author believes that names do make a difference and that the specific ones which we use for chemical compounds have greater importance than is generally recognized. Whether we name a monomer as a vinyl compound or an allyl compound, as a vinyl ether or as a styrene derivative, can affect teaching, research and development of useful products. One of the purposes of this review is to apply research in polymerization reactivity and molecular structure to classifying the vinyl-type or ethylenic monomers containing $CH_2{=}C\!<$ groups into such classes as acrylic, styrene, vinyl, vinylidene allyl, and allylidene.

Too often in the past chemical reactivity and structure have not been given primary consideration in choosing nomenclature of monomers and polymers, either because of incomplete knowledge or because more pragmatic criteria have been given preference. As examples of misleading names in chemical literature, allyl compounds have been confused with vinyl and acrylic compounds. There are indeed some borderline compounds whose classifications are not obvious. Behavior of vinyl-type monomers in polymerization with different types of catalysts, in hydrolysis, in addition of active hydrogen compounds or halogens and with regard to isomerization are useful criteria when names are in doubt. Where alternate names are possible it seems best to adopt the one more consistent with chemical reactivity.

This review shows that most 1-alkenes are among those monomers which ought to be regarded as allyl compounds although contrary to common practice. Electron withdrawal vs. electron-donation by substituents can help to distinguish allyl from acrylic monomers. The recent success in preparing high polymers of controlled structure (stereopolymerizations) from 1-olefins by use of complex transition metal catalysts encourages their application to other allyl compounds. Monoallylidene compounds such as $CH_2{=}CH\!<\!CH$ and $CH_2{=}C(\mid)\!-\!CH_2(\mid)$ show similarities to monoallyl compounds in chain transfer and in resistance to forming high polymers by free radical addition polymerization. Alkyl vinyl ethers also resemble monoallyl compounds somewhat in reactivity, but are more readily polymerized using strong Lewis acid catalysts.

Vinyl-Type Compounds

Vinyl-type compounds can be defined as those containing the groups $CH_2{=}C\!<$, $CF_2{=}C\!<$ or $CHF{=}C\!<$ where the free bond can bear alkyl, alkoxyl, aryl, halogen and other groups. With few exceptions these compounds under suitable conditions have given homopolymers of high molecular weight (as distinguished from dimers, trimers, hexamers, etc.). In some literature the vinyl-type compounds have been called ethylenic or vinylidene compounds, which are logical names but have been less generally used.

Homopolymerizability extends somewhat beyond the compounds defined above, particularly where a small 2-substituent other than F is present or where the double bond is part of a ring. However, in most of these cases the homopolymers have rather low weight average molecular weights, e.g., below 10,000 or below the range generally useful directly as synthetic materials. Some of these have been known for a long time while others have been discovered only recently as more effective ionic methods of polymerization have been developed. Examples are indene, 2-methylstyrene, maleic anhydride and vinylene carbonate. Many of the 2- or beta-substituted compounds such as

$$NCCH{=}CHCN \text{ and } ROOCCH{=}CHCOOR$$

which do not homopolymerize readily do, however, participate readily in suitable copolymerization. Large second substituents as in alpha-isobutyl methacrylate and 1,1-diphenyl ethylene impart steric hindrance both to homopolymerizations and copolymerizations.

The vinyl-type compounds which have been most studied and have been most widely used are the styrenes, acrylic, vinyl halide and vinyl ester monomers which readily give high polymers by peroxide or other free radical initiators on heating. These reactions as well as their photopolymerizations have been best interpreted in terms of chemical chain reactions[1] in which the grow-

* Based on a Lecture given on May 19, 1967, to the Chemical Society of Berne (Switzerland).

[1] W. NERNST, *Z. Elektrochem. 24* (1919) 335; *Chem. Abstr. 14* (1919) 38; cf. M. BODENSTEIN and H. S. TAYLOR, *Z. angew. Chem. 28* (1915) III, 621; *Chem. Abstr. 10* (1915) 2077.

ing polymer end is a free radical. The monomers consist of the ethylene nucleus substituted by electron attracting and/or conjugated groups. The hydrogen atoms present in the ethylenic or vinyl group are relatively unreactive. Free oxygen, arylamines, quinones and phenols are inhibitors of polymerization. Note that a number of the conceivable vinyl-type monomers with strongly electron donating groups are unstable and have never been isolated. These include vinyl, vinylidene and isopropenyl alcohols, mercaptans and amines.

The vinyl halides CH_2=CHX and vinyl esters CH_2=CHOCOCH$_3$ tend to give branched polymers by free radical polymerizations with chain transfer to polymer. Some polymers have been reported by special ionic methods but products of high molecular weight remain doubtful. Lewis acids can inhibit polymerization in many cases. A group of vinyl monomers including N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl carbazole polymerize by both free radical and Lewis acid catalysts but are inhibited by alkali.

Acrylic monomers have strongly electron attracting multiple bond groups showing conjugation with the ethylenic double bond. These monomers, such as CH_2=CHCOOH, CH_2=CHCOOR and CH_2=CHCONH$_2$, can polymerize rapidly by free radical methods, and the reactive tertiary hydrogen atoms in the polymers —CH_2—CH(C=O)— tend to give branched or crosslinked polymers by chain transfer. In methacrylic monomers such as CH_2=C(CH$_3$)—COOH, CH_2=C(CH$_3$)COOR and CH_2=C(CH$_3$)CONH$_2$ the electron donating property of the methyl group is overcome by the strong electron attraction and activation of the multiple bond group. Commercial polymers from acrylic monomers are made almost entirely by free radical polymerizations. However, at lower temperatures Lewis basic catalysts (electron donating) give arcylic polymers some of which have novel steric features. Lewis acids generally retard or inhibit polymerization of acrylics. Even acrylic compounds with considerable steric hindrance such as alpha-methylene glutaronitrile can copolymerize readily by free radical methods. Highly acidic acrylic monomers such as CH_2=C(CN)COOR and CH_2=C(CN)$_2$ no longer homopolymerize by free radical initiators but respond best to weak Lewis bases such as water.

Styrene, 1,3-butadiene and ethylene are unusual in giving homopolymers of high molecular weight by all of the major methods of polymerization (free radical, cationic and anionic). In general the substitutions of electron donating or attracting groups into styrene an butadiene lead to changes in response to catalysts which would be expected from inductive effects. For example, CH_2=C(CH$_3$)C$_6$H$_5$ compared to styrene responds better to Lewis acid catalysts and yields polymers less readily by free radical methods. Small electron donating groups such as R and CR in the ring of styrene make the ethylenic double bond more basic and promote cationic polymerizations. Conversely, strong electron attracting groups (meta directing) such as NO_2 tend to retard both cationic and free radical polymerizations.

Lewis basic monomers such as isobutylene, betapinene, vinyl ethers and vinylidene ethers do not homopolymerize by free radical or anionic methods but form homopolymers of high molecular weight by use of appropriate Lewis acid catalysts usually at low temperatures.

Allyl and Allylidene Compounds

Not all of the vinyl-type monomers defined by the generalized formulas above respond readily to conventional free radical, Lewis acid or Lewis base catalysts to give homopolymers of high molecular weight. In fact, a very large number of monofunction 1-olefinic hydrocarbons, allyl and allylidene compounds have resisted attempts to prepare linear high polymers until recently. The allyl-type double bonds are relatively unreactive because the substituents are relatively weakly electron donating and little or no conjugation or resonance is present. Typical compounds are the following:

CH_2=CHCH$_3$	CH_2=CHCH$_2$Cl	CH_2=CHCH(OCOCH$_3$)$_2$
propylene	allyl chloride	allylidene diacetate

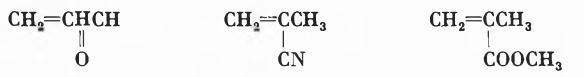
Chain transfer reactions with the underlined reactive allylic hydrogen atoms prevent the formation of polymers of high molecular weight by free radical methods. However, polyfunctional allyl compounds such as diallyl phthalates and triallyl esters do form high polymers by heating with peroxides. The lower 1-olefines like typical volatile allyl compounds have rather sharp or pungent odors. Ethylene which contains no allylic hydrogen atoms yields polymers of high molecular weight by free radical high pressure conditions. The other mono-1-olefines and some monoallyl compounds have responded only to transition metal and other complex Lewis acid catalysts to give high polymers. As in the case of alkyl vinyl ethers, some of these cationic polymerizations can be designed to give either stereoregular or amorphous polymers (stereopolymerizations). Most familiar of the complex transition metal catalysts are reaction products of aluminium alkyls or aluminium alkyl halides with titonium halides which were considered by ZIEGLER and NATTA to produce anionic polymerizations.

In contrast to vinyl and acrylic compounds, many different allyl compounds occur in nature. The name allyl comes from allium, Latin for garlic. Allyl disulfide and other allyl compounds are produced by garlic, onions and related plants. The reactivity and definition of allyl compounds show that typical 1-olefinic hydrocarbons

are in fact allyl compounds. The definition of allyl compounds given below is consistent with a recent review of the literature of allyl and related compounds[2].

Allyl compounds are those vinyl-type compounds having double bonds of low reactivity and where polymerizations are complicated by the presence of one or more reactive hydrogen atoms attached to a third carbon atom (alpha with respect to the double bond). Thus allyl and allylidene compounds may be represented as $CH_2{=}CH\underline{CH_2}$ and $CH_2{=}C\underline{HCH}$, but with exceptions noted below. The underlined allylic hydrogen atoms are exceptionally reactive in chain transfer. The radicals produced by their attack by growing polymer radicals generally are not sufficiently reactive to propagate further polymerization[3]. Note that allylic halogen atoms $CH_2{=}CHCH_2Cl$ also may be highly reactive. Degradative chain transfer studied by BARTLETT and coworkers has received great emphasis in elucidating polymerization reactions of allyl compounds. The e values of -1.0 to $+.5$ and Q values below 0.1 of typical allyl compounds show low inductive effects and low resonance. This low reactivity of allyl double bonds must also receive adequate attention.

There are at least two types of exceptions to the general formulas above for allyl and allylidene compounds. When strong electron attracting groups are attached to the ethylenic group the reactivity is greater and the hydrogen atoms on a third carbon do not show allylic reactivity[4]. Thus the following behave as acrylic and not as allyl compounds:

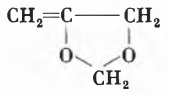


acrolein — methacrylonitrile — methyl methacrylate

Likewise methacrolein, methacrylic acid, methacrylamide, alpha-methylene glutaronitrile and itaconic anhydride do not behave as typical allyl compounds. The same considerations will apply when hydrogen atoms on a third carbon are associated with other polar groups on the second carbon such as $-NO_2$ and $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}R$.

Another apparent exception to the application of the general formula for allyl compounds seems to occur when two electron donating groups are attached to the ethylenic nucleus as in isobutylene $CH_2{=}C(CH_3)_2$. Although isobutylene resembles allyl compounds in some respects, it polymerizes readily at low temperatures with strong Lewis acid catalysts. The lower reactivity of the methyl hydrogen atoms compared to secondary or tertiary hydrogen atoms also is a factor.

[2] MABEL D. REINER and C. E. SCHILDKNECHT, unpublished.
[3] P. D. BARTLETT and R. ALTSCHUL, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 812.
[4] C. E. SCHILDKNECHT, *Polymer Eng. & Sci. 6* (1966) 240.

Allyl compounds bearing substituents on the second carbon have modified reactivities. Although these have been incompletely studied, electron donating groups as in methallyl compounds $CH_2{=}C(CH_3)\underline{CH_2}$ and methylene dioxolanes  have lower e values, respond better to acid catalysts and less readily to free radical catalysts. Chlorallyl compounds $CH_2{=}C(Cl)\underline{CH_2}$ have higher Q values and are somewhat more reactive with peroxide catalysts.

Compounds without allylic hydrogen or chlorine atoms apparently do not behave as allyl compounds. $CH_2{=}CHCF_3$ polymerizes at high pressures with much lower ratios of transfer to propagation than in the case of propylene[5]. Surprisingly high softening polymers reported by irradiation of $CH_2{=}CHCCl_3$ were attributed to 1.3 polymerization with isomerization[6].

Radical-Chain Polymerizations of Acrylic, Styrene and Vinyl Monomers

These groups of monomers are best known because most of them polymerize by free radical chain reactions with heating or irradiation and many of their polymers have achieved commercial importance. Their behavior can be correlated in terms of three major qualities of the groups substiutued into ethylene: (a) inductive effects or polarity (electron attracting vs. electronating donating groups), (b) resonance or conjugation and (c) steric effects. Electron attracting and conjugated groups normally promote polymerization by radical initiation as well as by anionic methods (Lewis basic or electron donating catalysts). Electron donating groups promote polymerization by cationic methods (Lewis acid or electrophilic catalysts). It is interesting that most volatile acrylic and styrene monomers having pronounced conjugation and unsubstituted alpha-hydrogen atoms usually have strong odors, while vinyl esters, vinyl halides and methacrylic monomers have relatively mild odors.

Free radical initiated polymerizations with added peroxide or azo catalyst have been most employed industrially with these monomers. Vinyl ethers, like isobutylene, respond best to cationic polymerizations and resemble allyl compounds more than typical vinyl compounds.

Quantitative values for polarity and for reactivity attributed largely to resonance can be expressed respectively as e and Q values of ALFREY and PRICE for the

[5] L. A. WALL, private communication, 1966.
[6] Brit. 888,730 (Dow-Corning).

different monomers[7]. These are measured from radical copolymerizations in bulk or solution generally in the range of 50 to 100 °C to low conversion and analysis of the resulting copolymers. In general radicals easiest formed are believed to be least reactive, while the less reactive monomers give most reactive radicals. Styrene radicals and acrylonitrile monomer are relatively reactive. Thus in radical copolymerization the relative rate of addition to terminal styrene radicals of acrylonitrile ($r_1 = .52$) is much greater than the rate of fruitful reactions of acrylonitrile radicals with styrene monomer ($r_2 = .03$). The r_1 and r_2 values are reactivity ratios applying to radical copolymerizations as described for e and Q values.

Bulky, non-conjugated alpha-substituents in ethylenic compounds generally prevent formation of homopolymers of high molecular weight and copolymerizations may also occur reluctantly; for example, alpha-isopropyl acrylates and alpha-cyclohexyl acrylates[8].

The composition and structure of polymers and copolymers prepared by radical-chain reactions are relatively little affected by specific peroxide or azo catalysts or by types of radiation employed. This is in contrast to ionic polymerizations. However, lower temperatures in radical initiation of some monomers of the types $CH_2{=}CHY$ or $CH_2{=}CYZ$ tend to favor formation of more alternating or DLDL polymer structures (syndiotactic).

The relatively high e and Q values of acrylic monomers resulting from electron attracting and conjugated substituents are shown:

		e	Q
Acrylic acid	$CH_2{=}CHCOOH$	0.77	1.15
Ethyl acrylate	$CH_2{=}CHCOOC_2H_3$	0.22	0.52
Methacrylic acid	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	0.65	2.34
Methyl methacrylate	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$	0.40	0.74
Acrylamide	$CH_2{=}CHCONH_2$	1.30	1.18
Acrylonitrile	$CH_2{=}CHCN$	1.20	0.60
Methacrylonitrile	$CH_2{=}C(CH_3){-}CN$	0.81	1.12

In the methacrylic compounds the electron donating methyl group reduces the e values somewhat but the predominating influence is that of the electron attracting resonating group containing multiple bonds to carbon. In general acrylic monomers tend to polymerize rapidly even at comparatively low temperatures. The acrylic monomers (but not the methacrylic) tend to give highly branched polymers unless regulators such as mercaptans are added. Lewis acids tend to retard radical polymerization of acrylic monomers.

Styrene is given values of $e = -0.80$ and $Q = 1.0$ arbitrarily as a reference monomer. Most styrene derivatives bear less electron attracting groups substituted into ethylene than the acrylics. However, reactivity as measured by Q is high as in the case of the acrylic monomers. Some typical values are given below:

	e	Q
o-methylstyrene	− 0.78	0.90
m-methylstyrene	− 0.72	0.91
p-methylstyrene	− 0.98	1.27
alpha-methylstyrene	− 1.27	0.98
m-divinyl benzene	− 1.77	3.35
p-cyanostyrene	− 0.21	1.86
p-chlorostyrene	− 0.33	1.28
p-nitrostyrene	+ 0.39	1.63

The reactivity of different styrene derivatives follows approximately the orientation effects of substituents in benzene substitution and sigma values in the Hammett equation[9]. Strongly meta directing and electron attracting groups such as in nitrostyrenes give high e values. The other styrene monomers here tend to copolymerize readily with acrylic monomers such as acrylonitrile giving alternating monomer units in the macromolecule chains. Such alternating copolymerizations between reactive monomers having opposite inductive effects often occur thermally without added free radical initiator. The freedom from catalyst residues can have practical advantages. These reactive monomers can be regarded as self-initiating. Note that such copolymerizations seem to have free radical, not ionic characteristics. The greater the tendency to alternation the lower is the product of the reactive ratios $r_1 \times r_2$.

Vinyl halides and vinyl esters are characterized by very low Q values (little conjugation or resonance possibilities). Ethylene has been reported to have similar values vinylidene chloride is more reactive.

		e	Q
Vinyl chloride	$CH_2{=}CHCl$	0.20	0.04
Vinylidene chloride	$CH_2{=}CCl_2$	0.36	0.22
Vinyl fluoride	$CH_2{=}CHF$	1.28	0.01
Ethylene	$CH_2{=}CH_2$	− 0.20	0.02
Vinyl acetate	$CH_2{=}CHOCOCH_3$	− 0.22	0.03
Vinyl *n*-butyrate	$CH_2{=}CHOCOC_4H_9$	− 0.26	0.04
Vinyl trifluoroacetate	$CH_2{=}CHOCOCF_3$	1.06	0.03

These monomers homopolymerize and copolymerize with each other by free radical methods but not do give high polymers readily by the older methods of cationic

[7] L. J. YOUNG, *J. Polymer Sci. 54* (1961) 411 (900 monomers). T. ALFREY and L. J. YOUNG in *Copolymerization*, High Polymers, Vol. 18, editor: G. HAM, Interscience, 1964.

[8] K. CHIKANISHI and T. TSURUTA, *Makromol. Chem. 81* (1965) 198.

[9] C. WALLING *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1537; M. CHARTON, *J. Org. Chem. 30* (1965) 557.

or anionic polymerization. With monomers of high *e* an *Q* values they can resist copolymerization even with high temperatures. For example, mixtures of vinyl acetate and styrene are self-inhibited under ordinary conditions. A number of these monomers undergo chain transfer readily with monomer and with polymer and tend to give branched polymers. In low reactivity these monomers approach typical behaviour of 1-olefins, vinyl ethers and monoallyl monomers.

A group of N-vinyl monomers has still lower *e* values, but they homopolymerize by selected free radical systems because of higher *Q* values:

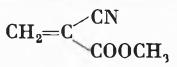
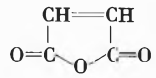
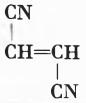
	e	*Q*
2-Vinyl pyridine	— 0.50	1.30
4-Vinyl pyridine	— 0.20	0.82
N-Vinyl pyrrolidone	— 1.14	0.14
N-Vinyl carbazole	— 1.40	0.41
N-Vinyl phthalimide	— 1.52	0.36

Some of these monomers respond also to cationic polymerization and bases act as inhibitors against polymerization.

The dienes are divinyl and diisopropenyl compounds showing high *Q* values and low *e* values. They polymerize very readily in heterogeneous systems such as emulsion free radical polymerization; also rather unpredictably in proliferous or popcorn polymerization upon active surfaces. They are often quite resistant to radical polymerization in homogeneous solutions or in bulk liquid.

	e	*Q*
1,3-butadiene or divinyl	— 1.05	2.39
Isoprene or vinyl isopropenyl	— 1.22	3.33
Chloroprene or 2-chloro-1,3-butadiene	— 0.02	7.26
Hexafluoro-1,3-butadiene	0.47	0.93

A few monomers bearing strongly electron attractive groups do not homopolymerize readily by free radical initiation. The first two homopolymerize even with relatively weak Lewis basic initiators such as water and they polymerize readily with added basic comonomers such as vinyl ethers and N-vinyl compounds.

		e	*Q*
Methyl alpha-cyanoacrylate		2.10	High
Vinylidene cyanide	$CH_2{=}C(CN)_2$	2.58	20.13
Maleic anhydride		2.25	0.23
Maleonitrile		2.32	0.42
Fumaronitrile		1.96	0.80

In the cases of the cyanoacrylates and vinylidene cyanide strong Lewis acids are useful inhibitors against polymerization. The 1,2-disubstituted maleic and fumaric monomers do not give homopolymers of very high molecular weight but they copolymerize very readily with basic monomers.

The concept of acceleration of free radical polymerization and increase in polymer molecular weight resulting from high viscosity preventing termination of macroradicals (effect of Trommsdorff and Lagally) has continued to be useful and has been extended. The termination rate constant may be inversely proportional to solvent viscosity in some cases[10]. For stiff chains the effect may be less. The reviewer suggests that acceleration of polymerization of methyl methacrylate in poor solvents such as in lower alcools may involve inaccessibility of macroradical ends within clumped chain molecules. When a monomer is a poor solvent for its polymer, as in the case of acrylonitrile, bulk polymerizations become very rapid once initiated.

Telomerizations

Knowledge of vinyl-type polymerizations has been advanced through studies of chemical participation of saturated solvents and other added agents in free radical polymerizations. In reactions with inhibitors such as aromatic amines or nitro compounds, phenols and mercaptans, a growing macroradical is believed to abstract hydrogen terminating the chain and giving a resonance stabilized inhibitor radical incapable of propagating a new macromolecule. Reactive solvents and other telogens may give terminated polymers of low molecular weight (telomers) plus new radicals which may be capable of propagating new polymer chains. STAUDINGER and SCHWALBACH had observed that polymers of low molecular weight prepared in chloroform solution contained chemically bound chlorine[11]. HANFORD and JOYCE suggested the names telogen and telomer in systems giving products of low molecular weight, but the use of these terms has gradually been extended to terminated polymers of higher molecular weights. They found in the high pressure aqueous polymerization of ethylene using peroxide catalysts and added halogen compounds that carbon-halogen bonds were largely attacked giving liquid to waxy halogen-terminated telomers[12]. Ethylene and CCl_4 gave mixtures of $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-tetrachloroalkanes. Chloroform was unusual among halogen compounds in that hydrogen was attacked and the telomers contained terminal CCl_3 groups which on hydrolysis gave terminal carboxyl groups. Ethers and related compounds were particularly reactive in telomerization but with ethylene

[10] A.E. NICHOLSON and R.G.W. NORRISH, *Disc. Faraday Soc. 22* (1956) 104; R.D. BURKHART, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 883.
[11] H. STAUDINGER and A. SCHWALBACH, *Ann. Chem. 48* (1931) 8.
[12] R.M. JOYCE, W.E. HANFORD *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 2529, *72* (1950) 2213; cf. U.S. 2,440,800 (DuPont), appl. 1942.

they did not give liquid products but wax-like materials of 20 or more monomer units[13]. Telomerizations have been used in preparation of commercial low molecular fluoropolymers but have been rather slow in reaching industrial importance. Recently telomerization of ethylene with trimethyl borate followed by methanolysis has been investigated for the synthesis of long-chain alcohols[14]. More interesting possibilities remain for exploration such as the synthesis of medium and high molecular weight polymers terminated by stable polar groups imparting surface activity, antistatic and stabilizing properties. The concept of telomers merges with that of chain transfer regulators of the mercaptan type which have long been used in commercial butadiene and acrylic polymerizations.

It is not surprising that polar and resonance factors are important in chain transfer as shown by values of chain transfer constants C defined by the formula $\frac{1}{DP} = \frac{C}{M} + \frac{1}{DPo}$ (where M is monomer concentration and DP is degree of polymerization or average number of monomer units per polymer molecule)[15]. With carbon tetrabromide at 60 °C chain transfer constants were reported as follows[16]: vinyl acetate > 39, styrene 2.2, methyl acrylate 0.41, methyl methacrylate 0.27. Thus relatively basic monomers including allyl compounds chain transfer most readily, while conjugated acidic monomers which give unreactive radicals do not abstract halogen or hydrogen readily. Tertiary hydrogen atoms such as in isopropyl compounds and acrylate ester polymers are more reactive in chain transfer than primary and secondary hydrogen atoms.

Ethylene with peroxide catalysts is about equally reactive with $CHCl_3$ and with CCl_4 as telogens, while vinyl acetate at 60 °C is about 60 times as reactive with CCl_4 as with $CHCl_3$[17]. Possibilities of preparing copolymers by multiple transfer seem to have been overlooked. This seems to occur when isopropyl vinyl ether, benzoyl peroxide and $CHCl_3$ or CCl_4 react at 50 to 60 °C to give crosslinked polymers[18]. With methylene chloride only traces of polymer are formed. These polyfunctional telomerization reactions show several characteristics of radical-cation polymerizations to be discussed later.

Ionic Polymerizations of Vinyl, Styrene and Acrylic Monomers

Early in this century ionic polymerizations such as sodium catalysis of dienes were studied before initiation by peroxides was generally known. Later special attention was given to ionic polymerization of those ethylenic compounds which did not respond to free radical polymerization to give products of high molecular weight. Polymerizations of Lewis basic or electron rich ethylenic monomers such as isobutylene, alkyl vinyl ethers and alpha-methylstyrene initiated by strong Lewis acids such as BF_3 and $AlCl_3$ are characterized by violence from ordinary temperatures. The development of controlled conditions at lower temperatures by Otto and others was necessary for preparation of high polymers free of side products. It was suggested in the 1930's that these were chain-type reactions leading to chain polymers. However, the evidence of chain mechanisms in ionic polymerizations today is much less convincing than in the case of radical polymerizations.

Cationic and anionic polymerizations include a wider range of behavior than radical reactions. The inhibitors of radical polymerizations have little effect. Among substances which retard or prevent ionic polymerizations are those which destroy acids or basic catalysts, e.g., more than traces of water in cationic polymerizations. Low energies of activation, low heats of polymerzation, speed of reaction and other characteristics of ionic polymerizations have been discussed[19], but recently very slow ionic polymerizations and other diverse types have been developed.

It has been generally supposed following ideas of Whitmore that ionic polymerizations occur by growth of macro-ions (positive carbonium ions or negative carbanions). However, after many years proof is incomplete. Certainly the behavior of ethylenic monomers in ionic polymerization follows more closely the e values representing inductive electronic effects than the Q values. Perhaps ionic polymerizations would be better named polar polymerizations, remembering that they comprise diverse types, all different from free radical reactions.

Behavior in copolymerization is one of the best criteria of ionic or polar reactions. While in free radical initiated mixtures of two different monomers the polymeric products almost always contain units from both monomers, this is not true with ionic systems. Different monomers often require initiators of different Lewis acidities or basicities, so that one monomer homopolymerizes without participation of the second one present. Thus one alkyl vinyl ether such as isopropyl vinyl ether can homopolymerize in the presence of another less reactive vinyl ether.

However, ionic copolymerizations are possible under favorable conditions as in the preparation of butyl rubber from isobutylene and isoprene. Monomer copolymerization reactivity ratios are not generally useful in

[13] W.E.Hanford and Roland, U.S. 2,402,137 (DuPont); M.D. Peterson and A.G.Weber, U.S. 2,395,292 (DuPont); C.S. Marvel *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 52.
[14] W.T.House *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 5* (1966) 331.
[15] F.M.Mayo *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 65* (1943) 2324, *70* (1948) 2373, 3689, 3740.
[16] N.Fuhrman and R.B.Mesrobian, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3281.
[17] F.M.Lewis and F.R.Mayo, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 457.
[18] F.Grosser, U.S. 2,547,819 (General Aniline & Film Corp.) and C.E.Schildknecht, recent unpublished work.
[19] C.E.Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, Wiley, 1952; C.E.Schildknecht, *Polymer Processes*, Interscience, 1956. P.H. Plesch, *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Macmillan, New York 1963.

different types of ionic systems. The composition of copolymers obtained from ionic systems depends more upon specific catalysts as well as solvents which influence acidity. In general there is less tendency for alternation of units in the copolymer molecules but more tendency to form blocks of successive identical units.

That in typical ionic polymerizations propagation as well as initiation is regulated by added catalysts is also demonstrated by the discovery of stereoregulation in ionic polymerizations of monomers of the type CH_2=CHY and CH_2=CYZ. Many of these ionic polymerizations involve growth of polymer masses directly from heterogeneous catalyst systems. By contrast, in radical polymerizations initiators of limited soluble and direct growth of polymer masses have seldom been employed.

The first stereopolymerizations forming either stereoregular, crystallizable polymers or random, amorphous polymers by choice of catalysts and other conditions in cationic heterogeneous systems were observed from alkyl vinyl ethers[20], 1-olefins[21] and styrene[21]. The more stereoregular DDDD-polymers result from slow growth or proliferous polymerization upon relatively weak Lewis acid complexes such as boron fluoride etherates in the case of vinyl ethers, and reaction products of alkyl aluminum compounds and titanium halides in the case of 1-olefins and styrene. Lithium alkyls and certain other organometallic Lewis basic catalysts were found to yield stereoregular styrene, acrylic and methacrylic polymers, as well as *cis*-1,4-diene polymers. Generally more rapid and more homogeneous ionic polymerizations tend to give amorphous polymers. Of the activated transition metal compound catalysts, titanium favors stereoregular 1-olefin polymers while vanadium favors amorphous rubberlike polymers and copolymers. Both in the alkyl vinyl ethers[22] and the alkyl acrylates[23] stereoregular polymers form more readily from isobutyl monomers than from ethyl and higher *n*-alkyl compounds. Recently stereoregular polyvinyl ethyl ethers have been prepared by slow polymerizations with boron fluoride etherate, liquid propane and a large excess of fine solid carbon dioxide[24].

Ethylene, butadiene and styrene can be polymerized by all three methods of free radical, cationic and anion polymerization. Both transition metal and lithium complex catalysts can be used to prepare linear polyethylene, isotactic polystyrene and predominantly *cis*-1,4-polybutadiene. Stereoregulation as well as other evidence shows that catalysts in ionic systems can be more than initiators—they also may control propagation and polymer structure.

Most polymerizations initiated by high energy radiations at room temperature and above are of the free radical type. However, in recent years some radiation-promoted polymerizations at low temperatures and in particular solvents have been discovered to have characteristics of cationic polymerization, e.g., inhibition by water and amines. Positive ions seem to have sufficiently long duration for cationic polymerizations, especially in isobutylene, cyclopentadiene, alpha-methyl styrene, beta-pinene and in isobutyl vinyl ether[25]. Isobutylene has been polymerized ionically by use of ultraviolet light and an electric field said to eliminate need for an added gegen ion or heterogeneous surfaces[26]. The advantages of keeping the ions apart suggests a Trommsdorff-like effect in ionic polymerization.

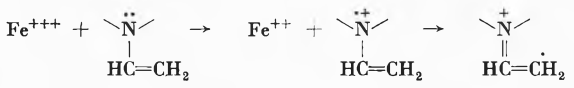
Irradiation of maleic anhydride with aldehydes or ketones has been reported to initiate radical-cationic polymerization of isobutyl vinyl ether[27]. Radiation induced polymerization of styrene in an electric field at $-78\,^{\circ}C$ has been attributed to ionic polymerization[28].

Relative rates of polymerization of geometrical isomeric monomers are of interest. *cis*-Stilbene was reported to polymerize to oligomers faster than *trans*-stilbene at $-78\,^{\circ}C$ with titanium tetrachloride-trichloroacetic acid[29]. *cis*-Propenyl *n*-butyl ether was reported more reactive than the *trans* isomer in polymerization at $-78\,^{\circ}C$ with boron fluoride etherate catalyst[30]. However, the *trans* alkenyl vinyl ethers more readily stereopolymerized cationically to crystallizable polymers in Italian work[31]. The *cis*-hydrocarbon and long chain acid isomers ordinarily react faster than *trans* in additions of bromide, hydrogen, bisulfite, oxygen and mercuric acetate in methanol.

Cationic telomerization of butadiene with acetic acid was described[32]. Styrene and acetic acid using 0.5 M boron fluoride-acetic acid complex 20 hours at $25\,^{\circ}C$ gave 90% of telomers of the type $H(CH_2CH\Phi)_n$ OAc along with 10% of styrene dimer[33]. The liquid telomers consisted of $n = 1$, 10%; $n = 2$, 38%; $n = 3$, 20% and $n > 3$, 31%. The same workers telomerized styrene cationically with acetonitrile and with formaldehyde in acetic acid. Ethylene has been telomerized with aromatic hydrocarbons in presence of modified Ziegler type catalysts and halocycloalkanes[34].

[20] C.E. Schildknecht *et al.*, *Ind. Eng. Chem. 40* (1948) 2108, *41* (1949) 2981.
[21] G. Natta *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1708; cf. N. G. Merckling *et al.*, French 1,135,808 (Du Pont), appl. 1954.
[22] C.E. Schildknecht, *Ind. Eng. Chem. 50* (1958) 107.
[23] M.L. Miller *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4115; *J. Polymer Sci. 38* (1959) 63; *Polymer 4* (1963) 75.
[24] G.A. Heavner and C.E. Schildknecht, unpublished work.
[25] S.H. Pinner *et al.*, *Chem. Ind.* (London) *1957*, 1274; M. Magat, *Makromol. Chem. 35* (1960) 159; F. Williams *et al.* (review), *Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc. Meeting, N. Y. C.*, September 1966.
[26] E.W. Schlag and J.J. Sparapany, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 1875.
[27] H. Yamaoka and K. Takakura, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 509.
[28] I. Sakuradi *et al.*, *Makromol. Chem. 97* (1966) 17.
[29] P.H. Plesch and D.S. Brockman, *J. Chem. Soc. 1958*, 3563.
[30] T. Higashimura *et al.*, *Kobunshi Kagaku 18* (1961) 561, *Preprint Amer. Chem. Soc.*, Polymer Div., p. 409, September 1966.
[31] G. Natta *et al.*, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) *28* (1960) 442.
[32] E.L. Jenner and R.S. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 4348.
[33] D.D. Coffman and E.L. Jenner, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2685.
[34] D.V. Favis, U.S. 3,097,246 (Esso).

Monomers which either are very strongly electrophilic or nucleophilic can be polymerized by weakly basic or acidic substances. For example, methyl alpha-cyanoacrylate will polymerize exothermically from room temperatures on addition of diethyl ether or isobutyl vinyl ether. The characteristics of some of these reactions seem different from conventional cationic and anionic polymerizations and some have been called electron-transfer polymerizations. Of particular interest are polamerizations of basic monomers such as N-vinyl carbazole and of alkyl vinyl ethers by weak electron acceptors accompanied by the formation of deeply colored complexes. Thus N-vinyl carbazole treated with *p*-chloroanil, acetonitrile, tetracyanoethylene or allowed to stand in carbon tetrachloride solution slowly polymerizes from room temperatures[35]. The infrared spectrum of the polymer isolated from the colored solutions is similar to that of polymer prepared using boron fluoride-etherate as catalyst. Vinyl carbazole also was polymerized by metal ion oxidizing agents possibly initiated as follows[36]:



Dilute aqueous solutions of perchloric acid initiated exothermic polymerization of N-vinyl carbazole in orange-colored solutions[37]. Vinyl ethers and vinyl carbazole homopolymerize readily in liquid sulfur dioxide.

A striking example of oxidizing conditions participating in ionic polymerization is irradiation by ultraviolet light of a mixture of maleic anhydride and dioxane or by heating maleic anhydride-dioxane with benzoyl peroxide. The red-brown solution can initate violent homopolymerization of isobutyl vinyl ether at 50 °C[38]. Red-brown solutions accompany also the violent polymerization of isopropyl vinyl ether, benzoyl peroxide and carbon tetrachloride from 50 °C to give crosslinked polymers[39]. The colors suggest also those encountered in anionic polymerization of styrene, e.g., by sodium at 60 °C. A number of such ionic polymerization processes seem to be characterized by induction periods, deeply colored solutions and polymer products of rather low molecular weight. This is an interesting field not only for preparation of polymers but for study of electronic structures in relation to color. The names radical-cationic and radical-anionic polymerizations have been suggested.

By cationic systems copolymerization of some vinyl-type monomers has been observed with aldehydes and with compounds. For example, styrene and 1.3-dioxolane in toluene were reacted with BF_3 etherate catalyst to form block copolymers having rather long sequences of each monomer unit[40].

By certain cationic or anionic systems it has been possible to prepare homopolymers of moderately high molecular weight from certain beta- or 2-substituted ethylenic compounds. By acidic catalysts homopolymers have been prepared from indene, cumarone, acenaphthylene[41], 2-methoxystyrene[42].

Anionic conditions using alkali metal organic catalysts have given polymers from ethyl[43] and from *t*-butyl crotonate[44]. The latter produced stereoregular polymers when phenyl magnesium bromide acted for two hours at 27 °C. Tributyl phosphine at −15 °C promoted vinyl-type polymerization of crotonaldehyde along with some cyclization[45]. Products of number average molecular weight above 3,000 were obtained.

Other Reactions of Vinyl, Styrene and Acrylic Monomers

Surprisingly few detailed studies have been reported of the other reactions than polymerization of the numerous available monomers. Qualitative observations from the literature and experience of the reviewer are summarized here.

Electron donating alkyl and alkoxy groups substituted into ethylene promote rapid addition of bromine to double bonds. Electron attracting and conjugated groups as acrylic, methacrylic, maleic and fumaric compounds very greatly retard addition of bromine. Propylene adds hydrogen very much faster than ethylene under similar conditions over contact catalysts. Styrene, vinyl ethers and many ethylenic compounds are readily hydrogenated.

HCl generally adds only slowly to ethylenic compounds. HBr adds more rapidly and in the Markownikoff[46] way to many unsymmetrical olefinic hydrocarbons, as well as to chloro- and bromo-substituted olefins. BAUER observed reverse addition of hydrogen halides to vinyl halides in presence of oxidizing agents[47]. When the direction of addition of hydrogen halides to unsymmetrical alkenes and haloalkenes can be reversed by addition of peroxides or oxygen the mechanism is believed to change from ionic to free radical[48]. Reversed addition of HBr

[35] H. SCOTT *et al.*, *Tetrahedron Letters 14* (1963) 1073; *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 689; J. W. BREITENBACH and O. F. OLAJ, *J. Polymer. Sci. B 2* (1964) 685; H. NOMORI, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 261.
[36] C. H. WANG, *Chem. Ind.* (London) *1964*, 751.
[37] O. F. SOLOMON *et al.*, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 311.
[38] H. YAMAOKA and K. TAKAKURA, *J. Polymer Sci. B 4* (1964) 509.
[39] C. E. SCHILDKNECHT, unpublished work,
[40] D. J. LODER and W. F. GRESHAM, U.S. 2,394,862 (Du Pont), appl. 1942; M. OKADA *et al.*, *Makromol. Chem. 94* (1966) 181.
[41] A. W. CAMPBELL *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 105.
[42] T. HIGASHIMURA *et al.*, *Polymer Preprint Amer. Chem. Soc. Meeting, N. Y. C., September 1966.*
[43] O. C. BOCKMAN and C. SCHUERCH, *Polymer Letters 1* (1963) 145.
[44] G. NATTA *et al.*, U.S. 3,259,612 (Montecatini); M. L. MILLER and J. SKOGMAN, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 4551; U.S. 3,274,168 (American Cyanamid).
[45] J. N. KORAL, *J. Polymer Sci. 61* (1962) 537; U.S. 3,163,622 (American Cyanamid); *Makromol. Chem. 62* (1963) 148.
[46] V. MARKOWNIKOFF, *C. R. Acad. Sci. 81* (1875) 670.
[47] W. BAUER, Germ. 394,194 and U.S. 1,540,748 (Röhm & Haas); *Chem. Abstr. 19* (1925) 2210; cf. Germ. 368,467; U.S. 1,414,852 (Röhm & Haas).
[48] F. R. MAYO and C. WALLING, *Chem. Rev. 27* (1940) 351.

to allyl bromide and to diallyl without the presence of oxygen were favored by photochemical reaction[49].

Active hydrogen compounds generally add slowly and in the reverse way to ethylenic compounds bearing strong electron attracting groups as in the case of acrylic and methacrylic monomers. The alkali salts may be somewhat more reactive. Even substitution of halogen on or next to the double bond of an olefinic hydrocarbon retards addition reactions, but addition generally is still in the Markownikoff way. Small proportions of *n*-propyl iodide were obtained, however, from propylene and HI[50].

The addition of mercuric acetate from methanol solution to ethylene derivatives such as styrene, divinyl benzene, alkyl vinyl ethers, N-vinyl carbazole, allyl alcohol, allyl ethers and allyl esters occurs readily to give compounds of the type $\begin{matrix}CH_2—CH—R\\ |\quad\quad |\\ OCH_3\ HgAc\end{matrix}$[51]. This reaction occurs too slowly with acrylic, methacrylic, maleate and itaconate esters for analytical purposes.

Posner, using thiophenol and benzyl mercaptan, discovered that mercaptans have a prevailing tendency to add in the reverse way to ethylenic double bonds[52]. Note that peroxide catalyzed free radical reactions are generally inhibited by high concentrations of mercaptans and such additions seem to be ionic in character. Mercaptans add only very slowly to monomers of low basicity such as maleic and fumaric acids[53]. Bisulfite salts generally add of olefins in the Posner way, but the products are often mixtures.

Epoxidation of olefinic hydrocarbons or of oleic acid with perbenzoic acid or peracetic acid are complete in a few hours, but crotonic acid and acrylic compounds react very slowly.

Olefinic monomers often hydrolyze or saponify more rapidly than their saturated analogs. Lower alkyl vinyl ethers hydrolyze to alcohol and acetaldehyde slowly in water and much faster in dilute mineral acid. Vinyl acetate hydrolyzes in dilute mineral acid or mercuric solutions and faster in alkaline solutions. Acrylic and methacrylic monomers are saponified by strong aqueous alkali.

Styrenes, vinyl ethers, acrylic and methacrylic monomers may react with oxygen in light with formation of hydroperoxides and other oxidation products. However, some monomers bearing hydroxyl, mercaptans or amine groups are self stabilized against such autoxidation. Small concentrations of added phenols, arylamines or sulfur compounds can of course retard oxidation as well as polymerization. Additions of soluble Lewis acids to methyl methacrylate and to some other acrylic monomers retard oxidation as well as polymerization[54].

[49] W.E. Vaughn *et al.*, *J. Org. Chem. 7* (1942) 477.
[50] A. Michael and V. Leighton, *J. prakt. Chem.* [2] *60* (1899) 445.
[51] R.W. Martin, *Anal. Chem. 21* (1949) 922.
[52] T. Posner, *Ber. dtsch. chem. Ges. 38* (1905) 646.
[53] E.J. Morgan and E. Friedman, *Biochem. J. 32* (1938) 738.
[54] C.E. Schildknecht, unpublished work.

Non-Vinyl Polymerizations of Vinyl-Type Compounds

The vinyl esters, vinyl halides, styrenes, and acrylic monomers generally react so readily by vinyl-type addition polymerizations that other possible types of polymerization reactions generally have been obscured. However, in recent years closer studies and explorations of unusual reaction conditions have revealed several other mechanisms by which macromolecules may form from ethylenic compounds, especially reactions involving migration of active hydrogen, isomerization polymerizations, cyclization and attack of other than vinyl multiple bonds when present.

Early examples of non-vinyl polymerizations were encountered more often with the allyl and related compounds, discussed later, whose double bonds have low reactivity in normal addition polymerization. These reactions become more significant with heating irradiation or addition of ionic catalysts and under particular conditions selected to retard vinyl-type addition polymerization, e.g., in presence of inhibitors of normal vinyl polymerization.

Hydrogen-migration or H-polymerizations may be regarded as related to chain transfer where an active hydrogen atom is displaced at each polymerization step. A single ethylenic monomer can supply both the active hydrogen and the double bond as in the H-polymerization of acrylamide to a polyamide discovered by Breslow and coworkers[55]

$$CH_2{=}CHCONH_2 \xrightarrow{NaOR} --CH_2CH_2CONH--$$

Sodium *t*-butylate catalyst could be added to a solution of acrylamide in dry pyridine containing an arylamine as inhibitor of vinyl polymerization. Polymers formed as a separate phase.

Much research remains in designing anionic conditions to obtain by H-polymerization products of really high molecular weight. «Copolymers» of mixed vinyl-type and H-type structure were indicated by polymerization of acrylamide in presence of peroxide and base[56]. The H-polymerization of acrylic and other monomers has received much attention from Japanese workers[57]. Methacrylamide and crotonamides respond more sluggishly. Breslow and coworkers showed that substituents in the acrylamide molecule decreased both the rate and the molecular weight of polymer. A substituent on the nitrogen showed the greatest effect, on the beta carbon next and on the alpha carbon least.

[55] D.S. Breslow, G.E. Hulse and A.S. Matlack, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3760.
[56] C.E. Schildknecht, H. Knutson and S.S. Stivala, *126th Amer. Chem. Soc. Meeting, N.Y.C., September 1954; Ind. Eng. Chem. 50* (1958) 107.
[57] N. Ogata, *J. Polymer Sci. 46* (1960) 271; *Makromol. Chem. 40* (1960) 55; S. Okamura *et al.*, *Chem. High Polymers* (Japan) *19* (1962) 323, *20* (1963) 364; H. Tani *et al.*, *Makromol. Chem. 76* (1964) 82.

These reactions are anionic (nucleophilic) but free radical initiated examples are also known, at least with allyl compounds. The addition of these active hydrogen compounds seems to occur predominantly in the Posner or Michael manner to give the less branched polymers.

YOKOTA and coworkers studied monomers containing amide hydrogens of different acidities[58]. Using sodium t-butoxide at 105 °C N-cycloheylacrylamide only gave a vinyl-type polymer while H-polymer structures predominated from N-benzyl, N-phenylethyl, N-*p*-anisyl, N-*p*-tolyl, N-phenyl and N-*m*-chlorophenyl acrylamides. Polymers of mixed vinyl and H-polymer structure confirmed by infrared were obtained by lithium butyl catalysis from *p*-vinyl benzamide[59]. Addition of lithium chloride suppressed the H-polymerization perhaps by reducing the basicity of the amide groups by complex formation.

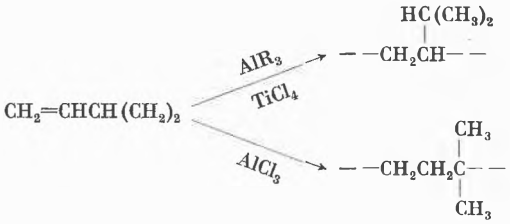
H-type homopolymerizations have also been reported with vinyl sulfonamide[60], methyl vinyl ketone[61] H-migration polymerizations occur when divinyl, diacrylic or diallyl compounds react with diamines, diols, dithiols or other bifunctional compounds bearing reactive hydrogens.

$$CH_2{=}CH{-}A{-}CH{=}CH_2 + HBH \rightarrow --CH_2CH_2{-}A{-}CH_2CH_2B--$$

Examples include base catalyzed reactions of divinyl sulfone with polyfunctional hydrogen donors such as malonate esters, glycols and thioglycols discovered by SCHOENE[62], divinyl sulfone plus urea[63], reaction of nonconjugated dienes with dimercaptans by MARVEL and students[64], diacrylic monomers + diamines[65], diacrylates + diisopropylamine and H_2S[66].

When the compounds of functionality greater than two are used nucleophilic additions of active hydrogen compounds can give crosslinked products. Thus cellulose fibers can be crosslinked by divinyl sulfone for shrink proofing[67], a process discouraged by physiological properties of the sulfone. A triacrylyl triazine derivative reacted with H_2S in alkaline solution to give crosslinked polymers[68].

Another H-polymerization (also known as hydride shift or isomerization polymerization) occurring in cationic systems with olefinic hydrocarbons has attracted much recent interest. Isopropyl ethylene (or 3-methyl-1-butene) was discovered to give polymers of mixed structure by very low temperature polymerization using Lewis acid catalysts such as $AlCl_3$ and $TiCl_4$[69] in contrast to the predominantly vinyl-type stereoregular polymers prepared by Ziegler type catalysts at elevated temperatures. KENNEDY presumed that the 3 → 2 hydride shift to the more stable carbonium ion precedes propagation. The substantially pure 1,3 isomeric polymer can only be obtained near −130 °C while the vinyl-type 1,2 polymer structure increases at higher temperatures. $AlCl_3$ gave more hydride-shift polymerization than boron fluoride.



H-polymerization structures have been reported in polymers prepared from propylene, isobutylene and from styrene, but further confirmation is required. A 1,6 high polymer from styrene might have very interesting properties if it could be prepared.

The participation of cyclization in polymerization of ethylenic monomers was discovered with diallyl o-phthalate and has been most studied in diallyl compounds. Diacrylic monomers such as acrylic anhydride also can give soluble polymers containing rings[70] which apparently open upon hydrolyzing to acrylic acid polymers. Jones proposed the name cyclopolymerization.

Some cyclizations of preformed chains may occur, of course, such as in rapid polymerizations of acrylonitrile to colored polymers.

Opening of some C≡N groups in acrylonitrile polymerizations and their participation of carbonyl double bonds in vinyl-type addition polymerizations under special conditions have been suspected.

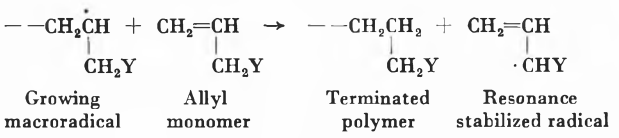
Vinyl-type monomers may participate in condensation polymerizations such as the reactions of *p*-xylylene dichloride with styrene or methyl methacrylate to give heat resistant polymers[71]:

Radical Polymerizations of Allyl and Related Compounds

The monoallyl and monoallylidene compounds resemble alkyl vinyl ethers and non-conjugated olefinic hydrocarbons in that they do not form homopolymers of high

[58] K. YOKOTA, M. SHIMIZU, Y. YAMASHITA and Y. ISHII, *Makromol. Chem. 77* (1964) 1.
[59] T. ASAHARA and N. YODA, *Polymer Letters 4* (1966) 921.
[60] D. S. BRESLOW, G. E. HULSE and A. E. MATLACK, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3760.
[61] S. IWATSUKI, Y. YAMASHITA and Y. ISHII, *Polymer Letters 1* (1963) 545.
[62] D. L. SCHOENE, U.S. 2,493,364 and U.S. 2,505,366 (U.S. Rubber, 1950).
[63] J. W. SCHAPPEL, U.S. 2,623,035 (Amer. Viscose).
[64] C. S. MARVEL *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1037.
[65] G. E. HULSE, U.S. 2,759,913 (Hercules).
[66] J. G. ERICKSON, *J. Polymer Sci. A 1* (1966) 519.
[67] D. L. SCHOENE and V. S. CHAMBERS, U.S. 2,524,399 (1950).
[68] R. WEGLER and A. BALLAUF, *Chem. Ber. 81* (1948) 530.
[69] W. R. EDWARDS and N. F. CHAMBERLAIN, Preprint *Amer. Chem. Soc., Coatings & Plastics Chemistry, September 1962*, p. 105; *J. Polymer Sci. A 1* (1963) 2299; J. P. KENNEDY *et al.*, *Makromol. Chem. 53* (1962) 28, *64* (1963) 1; *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 381, 2093.
[70] J. F. JONES (Goodrich), *J. Polymer Sci. 33* (1958) 7.
[71] P. J. CANTERINO and J. E. COOK, U.S. 3,193,538 (Phillips).

molecular weight on heating with radical catalysts at normal pressures and they retard radical polymerizations of most vinyl, styrene and acrylic-polymerizations. The presence of allylic hydrogen atoms on a third carbon $CH_2{=}CHCH_2X$ and $CH_2{=}CHCHXY$ prevents an electron attracting or resonating group from being attached directly to the ethylenic nucleus. Therefor the double bonds of allyl compounds have low activation and low reactivity. Typical monoallyl compounds such as allyl acetate on heating with peroxide catalysts slowly form low yields of oils or viscous liquid low polymers of *DP* up to about 20. The explanation of BARTLETT and coworkers has been generally accepted that reaction of radicals with allylic hydrogen atoms causes self termination (allylic degradative transfer or auto-inhibition)[72].



For each polymerization experiment there was a linear relation between peroxide consumed and allyl acetate low polymer formed. However, at high initial catalyst concentrations this ratio fell off. Degradative transfer was confirmed by faster rates and higher polymer molecular weights from deuterated allyl acetate. Alkyl vinyl ethers give only liquid low polymers in free radical homopolymerizations which may also result in part from degradative transfer[73].

Degradative chain transfer has been somewhat overemphasized with regard to allyl compounds in polymerization. Low reactivity of the allyl group from absence of strong resonance effects needs more consideration. Values of *e* and *Q* from radical copolymerization data show also the similarity of monoallyl compounds to 1-alkenes and to alkyl vinyl ethers[74].

	e	*Q*
$CH_2{=}CH_2$	− 0.20	0.02
$CH_2{=}CHCH_3$	− 0.78	0.002
$CH_2{=}CH(CH_2)_2CH_3$	− 0.63	0.07
$CH_2{=}C(CH_3)_2$	− 0.96	0.03
$CH_2{=}CHOC_2H_3$	− 1.17	0.03
$CH_2{=}CHO(CH_2)_3CH_3$	− 1.20	0.09
$CH_2{=}CHOCH_2CH(CH_3)_2$	− 1.77	0.02
$CH_2{=}CHOC(CH_3)_3$	− 1.58	0.15
$CH_2{=}CHCH_2Cl$	+ 0.11	0.06
$CH_2{=}CHCH_2OH$	+ 0.29	0.05
$CH_2{=}CHCH_2OCOCH_3$	− 1.13	0.03
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Cl$	− 0.91	0.12
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2OCOCH_3$	− 1.33	0.04
$CH_2{=}C(Cl){-}CH_2OCOCH_3$	− 1.12	0.53
$CH_2{=}C(Cl){-}CH_2Cl$	+ 0.44	0.27
$CH_2{=}C(Cl){-}CH_2OH$	+ 0.56	0.25

By free radical initiation high polymers normally form from most of these monomers only by copolymerization with reactive Lewis acidic monomers such as maleic anhydride.

Early work gave even lower molecular weight polymers from allyl chloride and allyl alcohol by free radical systems than from allyl acetate. Recently amorphous, elastomeric solid polymers of somewhat higher molecular weight have been prepared from allyl chloride at pressures above 100,000 psi and using isopropyl percarbonate as initiator[75]. High pressures gave less transfer but no high polymers from allyl acetate[76].

Divinyl ether polymerizes on warming with peroxide catalysts to give brittle crosslinked polymers, while diallyl ether with benzoyl peroxide and ultraviolet gives soluble soft solid polymers[77]. The allyl monomers which have been used most successfully in commercial polymers have been the polyfunctional ones which can be formed in partially polymerized states followed by completion of polymerization or curing to thermoset structures in presence of peroxide initiators. Thus diallyl diglycol carbonate is used with little modification for cast optical plastics, while the diallyl phthalates, triallyl cyanurate and related monomers are more often used along with preformed unsaturated polyesters in fiber and filler reinforced thermoset articles. The relatively low reactivity of the allyl groups permits formation of syrupy prepolymers. Another advantage of low reactivity is control of copolymerizations when small proportions of polyfunctional allyl monomers are added as curing or crosslinking agents with other monomer or polymer mixtures. Typical allyl monomers show little tendency for thermal polymerization without added initiators. Some of them can be heated to surprisingly high temperatures with little reaction.

The following values of *e* and *Q* show the low reactivity of diallyl, non-conjugated dienes and divinyl ether monomers:

	e	*Q*
Diallyl-*o*-phthalate	+ 0.36	.04
Diallyl melamine	− 0.95	.02
Diallyl phenyl phosphonate	− 0.07	.05
Diallyl phenyl phosphonate	− 0.07	.05
Diallyl *n*-butyl phosphonate	− 0.07	.05
Dimethallyl oxalate	− 0.15	.04
Divinyl ether	− 1.28	.04
Vinyl cyclohexene	− 1.64	.06

[72] P.D.BARTLETT and R.ALTSCHUL, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 812; P.D. *Bartlett* and F.O.TATE, *ibid. 75* (1953) 91.
[73] C.E.SCHILDKNECHT, *Polymer Eng. & Sci. 6*/3 (1966) 240.
[74] L.J.YOUNG in *Polymer Handbook*, editors: J.BRANDRUP and E.H. IMMERGUT, Interscience, 1966; cf. *J. Polymer Sci. 54* (1961) 444.
[75] F.P.REDING *et al.*, U.S. 3,245,969 (Carbide).
[76] C.WALLING and J.PELLON, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4782.
[77] C.E.SCHILDKNECHT, unpublished work.

A typical styrene or methacrylate ester monomer requires 20 p.p.m. of phenolic type inhibitor and a dimethacrylate much more inhibitor in order to prevent polymerization on storage for a year at room temperature. Diallyl esters without added inhibitor often do not polymerize appreciably on storage for a year under air. In some circumstances the relatively slow rates of polymerization of allyl monomers to catalysts has technical advantages and rates can be accelerated by adding some acrylic or methacrylic monomer.

Free radical copolymerization and regulation with minor proportions of monoallyl compounds have promise for preparing soluble polymers with controlled branching.

Polyfunctional allyl comonomers have great promise in minor proportions with vinyl-type polymers and monomer-polymer systems for introducing high radical concentrations at relatively high temperatures, e.g., for crosslinking. Even substantially saturated polymers can be crosslinked by addition of di- or triallyl esters followed by irradiation or heating with high temperature peroxides[78]. Polyfunction styrene and acrylic monomers are too reactive at lower temperatures for such applications and for monomer storage.

Methallyl compounds $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2Y$ have been much less investigated than allyl compounds. One reason is the ready isomerization of methallyl alcohol to isobutyraldehyde in presence of mineral acids. As would be expected from the electron donating qualities of the methyl group, methallyl compounds seem to polymerize less readily than corresponding allyl compounds in free radical systems. The lower *e* values of methallyl compounds compared to corresponding allyl compounds should make them respond better in cationic polymerization. Exploratory work by the reviewer gives some evidence of this. Compounds of the type $-CH=CHCH_3$ do not polymerize readily by conventional radical methods. Crotyl and cinnamyl esters are less reactive in polymerization than allyl esters[79].

The so-called air drying polymerization of certain unsaturated hydrocarbons, long chain esters and ethers containing peroxidizable allylic hydrogen atoms seems to involve different radical processes from homogeneous conventional radical initiated polymerizations. The thickening and solidification of linseed oil, one of the very oldest polymerization processes used by man, remains incompletely understood. Such unsaturated liquids which form skins of polymer in contact with air, especially in the presence of traces of transition compounds (driers such as cobalt naphthenate), generally will not respond to heating with added radical initiators out of contact with air. For air oxidative polymerization to occur readily a molecule seems to require at least two non-conjugated double bonds associated with hydrocarbon or ether groups as in drying oils, sorbitol tetraallyl ether, polyallyl ethers of starch and certain diallylidene cyclic acetal esters which in patents have been named vinyl dioxolane esters[80].

Allyl alkyl ethers and methyl linoleate, for example, do not show air drying polymerization. Many possibilities for faster curing air-polymerizing unsaturated prepolymers remain to be explored.

Molecular oxygen retards polymerization of allyl esters such as diallyl diglycol carbonate, diallyl phthalates, diallyl adipate and triallyl cyanurate, but the effect seems less than in the case of typical acrylic and methacrylic compounds. Dissolved high polymers, as in syrups, reduce the inhibiting effects of air but surfaces unprotected from oxygen will remain soft and tacky in most cases. Certain polyfunctional allyl ethers have been added to vinyl-type monomer systems for the purpose of overcoming inhibition by air, especially in coatings. From a number of crosslinked cast polymers prepared by the reviewer from different polyfunctional allyl compounds by photopolymerization with benzoyl peroxide in beakers under air, the average thickness of the top soft layers was less than encountered with methacrylic esters.

Among borderline compounds are several which seem to polymerize more readily with free radical catalysts than do typical monoallyl compounds, but homopolymers of high molecular weight have not yet been confirmed:

$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-CH_2Y$	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-Cl$	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}OCOCH_3$
Chloroallyl compounds (vinyl chloride derivatives)	Isopropenyl chloride or alpha methyl vinyl chloride	Isopropenyl acetate or alpha-methyl vinyl acetate

In radical copolymerizations with vinyl halides, styrenes and acrylic monomers the allyl compounds show very low reactivity and they can be used as inhibitors or regulators. In attempted copolymerizations with allyl or diallyl compounds, products close to homopolymer composition may result in some cases. Special procedures may be required in order to prepare chemically homogeneous copolymers (interpolymers).

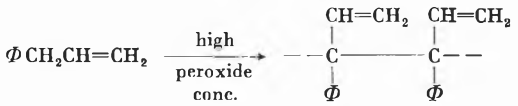
In contrast to the above, certain compounds of high molecular weight bearing hydroperoxidizable allylic hydrogen atoms can graft copolymerize readily with styrenes and acrylic monomers. An example seems to be the graft copolymerizations of shellac and derivatives dispersed in aqueous medium[81] where the shellac ammonium salt may function both as initiator and dispersing agent. Scientific aspects of graft copolymeriza-

[78] S.H.Pinner, *Nature 182* (1959) 1108.
[79] F.Strain, U.S. 2,397,631 (ppg = Pittsburgh Plate Glass Co.).
[80] C.K.Ikeda, U.S. 3,010,918; U.S. 3,010,923–4 (Du Pont).
[81] R. J. Frey and M. H. Roth, U. S. 2,961,420 (Monsanto); H. Schmalz and E.H.Hoffman. Germ. 1,151,381 (Resart); cf. U.S. 3,061,564 (Röhm&Haas).

tions with purified shellacs and drying oils merit closer attention.

Besides degradative chain transfers another type of reaction can consume free radicals and retard crosslinking in diallyl and polyallyl monomers, namely, cyclization. SIMPSON found evidence of partial cyclization in diallyl orthophthalate polymerization[82], and later work has supported cyclization in other radical polymerizations such as diallyl and triallyl quaternary ammonium halides[83], divinyl formal[84] allyl vinyl sulfonate[85]. When the two ethylenic groups have different reactivities as in allyl acrylate the degree of cyclization may be 58%[86], somewhat lower than predictions of BUTLER and RAYMOND[87]. Cyclizations in chain propagation may occur more generally in ionic polymerization discussed below.

Attempts have been made to prepare polymers by polyrecombination from allyl aromatic compounds encouraged by the stability of allylic radicals:



For example, SOSIN treated *p*-allyl anisole, the *p*-methoxy compound, at 200 °C under nitrogen by adding *t*-butyl peroxide portionwise[88]. Crosslinked and oligomer fractions of uncertain structure were obtained.

Ionic Polymerizations of Allyl Compounds

Until recently few homopolymers of high molecular weight had been prepared by either free radical or ionic polymerizations of monoallyl compounds. Strong Lewis acid catalysts react as electron donors with many allyl compounds with evolution of heat and formation of low molecular discolored polymers and/or "Lewis complexes". Recently, however, special heterogeneous conditions using diluents with weakly acidic electron attracting catalysts, such as boron fluoride etherates or Ziegler-type transition metal catalysts, have given high polymers from monoallyl compounds some of which show stereoregularity. This work confirms the similarity of such allyl compounds to alkyl vinyl ethers and to 1-olefins.

NATTA, MAZZANTI and coworkers obtained stereoregular high melting polymers from monoallyl silane using Ziegler-type catalysts[89] and CAMPBELL and HAVEN prepared stereoregular allylbenzene polymers[90].

Polymers from allyl alcohol and monoallyl esters showing stereoregularity were prepared using boron fluoride etherate by GOODMAN and MATHER in laboratories of ICI[91]. These products presumably have vinyl-type structure and they give crystalline X-ray patterns. Recently solid polymers of allyl chloride have been grown upon activated aluminium metal[92]. Dimethallyl gave solid polymers using BF_3 etherate and other electrophilic catalysts[93].

Little success has been reported in anionic polymerization of allyl compounds by Lewis basic catalysts in accordance with unpublished experiments of the reviewer.

Relatively little detailed research has been reported upon ionic copolymerizations except for a few systems of industrial interest. One of the latter is the terpolymerization of ethylene, propylene and non-conjugated dienes such as diallyl. The stereopolymerization of ethylene and propylene to amorphous elastomers of high molecular weight using vanadium halides or oxyhalides activated by organoaluminum compounds was disclosed by NATTA, MAZZANTI and coworkers in 1957[94]. Among the terpolymer EPT rubbers quickly made available in the U.S. some have used a little diallyl or 1,5-hexadiene to promote curing. Later 1,4-hexadiene or allyl propenyl was found more suitable.

Recently allyl halides have been copolymerized with 1-olefins using BF_3 or $AlCl_3$ in alkyl chloride solvent[95]. Allyl chloride in alkyl chloride could first be reacted with Lewis acid catalyst to give a deeply colored solution. This was added to a solution of alkene in ethyl chloride at low temperatures to form copolymers of high molecular weight.

Polymerizations of Allyl Compounds by Non-Vinyl Mechanisms

Allyl compounds have provided numerous examples of H-polymerization to products of low or intermediate molecular weight. The ready addition of mercaptans to olefins had been demonstrated by POSNER and NICOLET[96]. It was found difficult to suppress the Posner type addition in reaction of allyl lauryl sulfide with lauryl mercaptan, but additions of sulfur favored Markownikoff addition[97]. In early research HOFMANN had observed gradually rising boiling temperatures in the distillation of allyl mercaptan. Polymerization of allyl mercaptan and related ethylenic compounds on heating was

[82] W. SIMPSON, T. HOLT and R. J. ZETIL, *J. Polymer Sci. 10* (1953) 489.
[83] J. B. BUTLER and R. J. ANGELO, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3128.
[84] Y. MINOURA and M. MITOH, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 2149.
[85] E. J. GOETHALS, *Polymer Letters 4* (1966) 691.
[86] R. C. SCHULZ *et al.*, *Makromol. Chem. 46* (1961) 281.
[87] G. B. BUTLER and M. A. RAYMOND, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 3413.
[88] S. L. SOSIN *et al.*, *J. Polymer Sci.* USSR *6* (1965) 1352; cf. A. KLAGES, *Ber. dtsch. chem. Ges. 32* (1899) 1437.
[89] G. NATTA et al, *Chim. e Ind.* (Milan) *40* (1958) 813; *Chem. Abstr. 53* (1958) 6673.
[90] T. W. CAMPBELL and A. C. HAVEN, *J. Appl. Polymer Sci. 1* (1959) 73.
[91] I. GOODMAN and J. MATHER, Brit. 854,207 (ICI); *Chem. Abstr. 55* (1961) 11920.
[92] M. OKUYAMA and H. HIRATA, *Kolloid-Z. 212* (1966) 162–5.
[93] C. E. SCHILDKNECHT, E. HAGMANN and R. F. WILLIAMS, unpublished work.
[94] G. NATTA, G. MAZZANTI *et al.*, *Chim. e Ind.* (Milan) *39* (1957) 733, 743, 825; *J. Polymer Sci. 51* (1961) 411.
[95] E. A. HUNTER and C. L. ALDRIDGE, U.S. 3,299,020 (Esso).
[96] T. POSNER and NICOLET, *Ber. dtsch. chem. Ges. 38* (1905) 646.
[97] S. O. JONES and E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 2452.

attributed by VON BRAUN and MURJAHN to the reaction of SH groups with the double bond[98]:

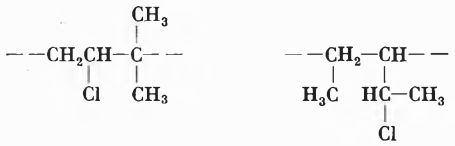
$$CH_2{=}CHCH_2SH \rightarrow --CH_2CH_2CH_2S--$$

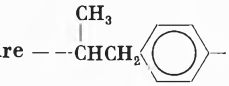
Treatment of allyl mercaptan with sodium ethoxide followed by CCl_4 gave brown color and polymer[99]. Such polymerizations of allyl mercaptan may occur by free radical or anionic mechanisms, but the unique odor of the monomer has discouraged research.

MARVEL and his students succeeded in making high polymers by free radical emulsion H-polymerization of diallyl with dimercaptans and reported interesting characteristics of these reactions[100].

Diallyl as well as diallyl ether have been heated or irradiated with phenyl phosphine to give linear polyphosphines[101]. Diallyl ether and phenyl phosphine heated 90 hrs. at 70 °C with benzoyl peroxide formed a tough elastomer.

Similar to hydride shift type or H-polymerization discussed above is the intramolecular chloride shift polymerization of the allyl compound 3-chloro-3-methyl-1-butene $H_2C{=}CHC(CH_3)ClCH_3$ recently discovered[102]. $AlCl_3$ was used as catalyst in liquid ethyl chloride at -130 to -30 °C giving soft amorphous polymers having about equal proportions of 1,3 and 1,2 strutures:



Polymerization of allyl benzene using BF_3 or $AlCl_3$ gave polymers having benzene in the main chain judging from infrared, NMR and oxidation studies[103]. In CS_2 at 30° with $AlBr_3$ catalyst allyl benzene gave polymer of structure  having *DP* of about 32[104].

Intramolecular cyclization in some free radical polymerizations of diallyl compounds to soluble polymers have been noted above. Recently cyclization has been found to contribute to certain ionic polymerizations of allyl compounds. Among these compounds are nonconjugated diolefinic hydrocarbons using Ziegler catalysts[105], 4-vinyl cyclohexene by Ziegler catalyst[106], 2-allyl-1-methylene cyclohexane by BF_3 in methylene chloride at -70 °C[107].

Other Reactions of Allyl Compounds

Since allyl compounds in general polymerize less readily than other vinyl-type monomers their other reactions become more important during polymerization, and in many cases the side reactions contribute to polymer structure. Chain transfer and cyclization reactions have been discussed already. Allyl oxygen and sulfur compounds have unshared electrons which can promote electronic shifts in presence of catalysts.

The literature until 1948 on reactions of many allyl compounds has been reviewed[108].

In contrast to non-existent vinyl alcohol and isopropenyl alcohol, allyl alcohol and methallyl alcohol can be purified and stored. However, allyl alcohol can isomerize to propionaldehyde. Methallyl alcohol isomerizes quite rapidly even in dilute mineral acid solutions:

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCHO$$

This reaction can prevent preparation of methallyl esters by Fischer esterification with strong acid catalysts. The slightly delayed severe sting in the nose from vapors of allyl alcohol seems to result from oxidation to acrolein in the tissues[109]:

$$2\,CH_2{=}CHCH_2OH + O_2 \rightarrow 2\,CH_2{=}CHCHO + 2\,H_2O$$

Propenyl compounds $CH_3CH{=}CHY$ are more stable to oxidation than related allyl compounds.

Allylic rearrangements may occur readily where a substituent moves from one end to the other of the resonating allyl group

$$CH_2{=}CH\dot{C}H_2 \leftrightarrow \dot{C}H_3CH{=}CH_2 \quad \text{or} \quad CH_2\cdots CH\cdots CH_2$$

For example, either one of the following pure bromides (obtained from butadiene + HBr) on standing isomerizes to the equilibrium mixture indicated:

$CH_2{=}CHCHBrCH_3$	$BrCH_2CH{=}CHCH_3$
15%	85%

The corresponding chlorine compounds, however, do not isomerize readily in this way. The peroxide ascaridole was observed to catalyze this type of isomerization. The isomerization of $CH_3CH{=}CH{-}CH_2Cl$ and $CH_2{=}CHCH_2CH_2Cl$ to an equilibrium mixture is ca-

[98] J. VON BRAUN and R. MURJAHN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 59 B* (1926) 1207.
[99] H. J. BACKER and P. L. STEDEHOUDER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 52* (1933) 453.
[100] C. S. MARVEL *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 993 to *75* (1953) 6318.
[101] A. Y. GARNER, U.S. 3,010,946 (Monsanto); cf. U.S. 2,671,080.
[102] J. P. KENNEDY *et al.*, *Makromol. Chem. 93* (1966) 191.
[103] S. MURAHASHI *et al.*, *Chem. High Polymers* (Tokyo) *23* (1966) 253, 354.
[104] E. B. DAVIDSON, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 175.
[105] C. S. MARVEL and J. K. STILLE, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1740; and H. S. MAKOWSKI *et al.*, *J. Polymer Sci. 2 A* (1964) 1549.
[106] G. B. BUTLER and M. L. MILES, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 1609.
[107] G. B. BUTLER and M. L. MILES, *Polymer Eng. & Sci. 6* (1966) 72.
[108] *Allyl Chloride and Other Allyl Halides*, Shell Chemical Co., New York/San Francisco 1949.
[109] C. E. SCHILDKNECHT and G. E. CARVELL, 1965.

talyzed by ferric chloride indicating an ionic reaction. Changes in double bond positions may be called allylic shifts whether true allyl compounds are involved or not.

Allyl ethers can isomerize slowly to propenyl ethers at 150 to 175 °C in presence of Lewis basic catalysts[110]. Thus with potassium *t*-butoxide an hour gave 35% isomerization of triallyl pentaerythritol.

In the Claisen rearrangement an allyl group moves from an ether linkage to become attached normally at the adjacent position on an aromatic ring[111]. Thus allyl phenyl ether on heating without catalyst gives *o*-allyl phenol. Allyl ethers of enols such as O-allyl acetoacetate esters also can rearrange to C-allyl compounds. Allyl thioaryl ethers also can give Claisen type rearrangements[112], but amine catalysts generally are necessary. Allyl vinyl ether and allyl isopropenyl ether can rearrange to allyl acetaldehyde and allyl acetone respectively[113].

Allyl phenole on heating with concentrated alkali can isomerize to propenyl phenols but this reaction seldom occure under conditions of Claisen rearrangements.

Allyl bromide adds HBr in the Markownikoff way, but presence of peroxides or oxygen promotes the reverse or Posner addition[114].

$$CH_2{=}CHCH_2BR + HBr \begin{cases} \nearrow CH_3CHBrCH_2Br \\ \searrow CH_2BrCH_2CH_2Br \end{cases}$$

HCl adds only very slowly and neither HCl or HI give pronounced peroxide catalyzed reversals. The addition of HCl is an ionic reaction which is catalyzed by Lewis acids including iodine. The Posner type addition apparently has a free radical mechanism. Allyl chloride with HBr gives some peroxide-catalyzed reversal. Allyl mercaptans and apparently allyl alcohols tend to undergo additions in the Posner manner. Diallyl ether and H_2S react under ultraviolet light to give linear polymers of molecular weight 200 to 1000 (Posner addition)[115]:

$$CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH{=}CH_2 + H_2S \xrightarrow{UV} --CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CHS--$$

Like alkenes and vinyl ethers the allyl compounds all add bromine fairly rapidly (in contrast to acrylic and maleic compounds). Siggia found that bromine adds faster to allyl esters in water or methanol than in acetic acid or CCl_4 (when the compounds are miscible)[116]. Substituents on the third carbon alpha to the double bond by inductive effects can influence rates of addition[117]. Thus under similar conditions the following in carbon tetrachloride solution decolorized bromine solution almost instantly at room temperature in diffused light: allyl alcohol, diallyl amine, cyclohexene, 2-methyl-1-pentene, allyl ethylene glycol, allylurea and safrole. The following required from 0.5 to 10 minutes for decolorization: allyl acetate, allyl propionate, allyl caproate, diallyl adipate, allyl bromide, allyl cyanide, diallyl maleate. The following required more than 10 minutes: diallyl fumarate, diallyl-*o*-phthalate, diallyl-*m*-phthalate.

Allyl monomers differ greatly in rates of photochemical oxidation under air. Allyl alcohols, mercaptans and amines are self-stabilized against free radical oxidation. Small additions of numerous allyl compounds have been found to inhibit or retard radical oxidations and polymerizations[118], but the relations of these activities to self-oxidation and resonance stabilization of radical species remain to be clarified.

Polyfunctional Vinyl-Type Compounds. With the exception of conjugated dienes used in rubber synthesis, only a few of these have reached large scale production, but a number have growing applications in new fields of copolymer technology. Divinyl benzene isomers, among the first readily available crosslinking agents, are unstable in storage, generally give brittle copolymers and do not provide double bond of different reactivity. Monomers such as dimethacrylates of tri- or tetra-ethylene glycol show better stability as monomers and in copolymers. They also provide more flexible crosslinks and less brittle copolymer products. In general polyfunctional allyl and allyl-vinyl monomers have most promise because of better latitude in controlling crosslinking along with selection of peroxide initiators. Such monomers as allyl methacrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diallyl phthalates and triallyl cyanurate in 1 to 5% concentration can be employed to crosslink not only comonomers and partial polymers but also finished saturated polymers. Suitable heating with peroxides or other radical-forming compounds and/or radiation with radiation sensitizers are adapted to the particular crosslinking monomers. Among the fields of application are dental plastics, finishes, synthetic rubbers and their latices, electrical insulations, fiber reinforced plastics, adhesives, flocculating agents, semi-permeable membranes, optical plastics.

Polyfunctional allyl monomers such as the three isomeric diallyl phthalates, diallyl glycol carbonate, triallyl isocyanurate and diallyl adipate, can be brought to formable partial polymer stages before curing in useful shapes. In general the polyfunctional styrene, acrylic and vinyl ester monomers polymerize too rapidly to arrest the reactions at such partially polymerized forms

[110] T. J. Prosser, U.S. 3,168,575 (Hercules).
[111] L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges. 45 B* (1912) 3157; D. S. Tarbell, *Chem. Rev. 27* (1940) 497.
[112] C. D. Hurd and Greengard, *J. Amer. Chem. Soc. 52* (1930) 3356.
[113] C. D. Hurd and L. R. Pollack, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 1905.
[114] M. S. Kharasch and F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc. 55* (1933) 2468, *60* (1938) 3097.
[115] W. E. Vaughn and F. F. Rust, U.S. 2,522,589 (Shell); *J. Org. Chem. 7* (1942) 472.
[116] S. Siggia *et al.*, *Anal. Chem. 35* (1963) 362.
[117] C. E. Schildknecht and D. J. Walborn, unpublished work.
[118] G. F. D'Alelio, U.S. 2,339,058 (General Electric).

suitable for storage or shipment. The prepolymerizable polyfunctional allyl esters have made possible new techniques and superior properties especially in thermosetting moldings and fiber reinforced thermoset cast forms.

It is interesting that one polyfunctional allyl monomer, allyl cinnamate, was polymerized thermally and photochemically long ago[119]. Soluble prepolymer was isolated and found to react only slowly with bromine. The finished crosslinked polymers were brittle but were considered as amber substitutes. Allyl cinnamalacetate[120] and allyl sorbate are examples of trifunctional monomers.

Diallyl and triallyl ester monomers first attracted attention in high energy radiation crosslinking of polymers in England by PINNER and others[121]. These monomers have advantages of storage stability without inhibitors, short propagation chain length and high chain transfer efficiency. With 25 parts or more of diallyl sebacate or triallyl cyanurate per 100 polyvinyl chloride "attenuated network" flexible products were obtained. The polyvinyl chloride apparently is not crosslinked directly but is attached to the plasticizing network of polyallyl ester. Even polymers such as methyl methacrylate polymer, which normally degrade on irradiation, are converted to insoluble networks by polyfunctional allyl monomers. Development of such multicomponent crosslinked polymer systems by heating with radical initiators is in progress. The polyallyl monomers can provide controllable high concentrations of free radicals at sufficiently high temperatures that saturated polymer chains can be attacked for formation of crosslinks. At the same time some of the unreacted non-volatile allyl monomers can act as stabilizers against oxidative degradation and discoloration.

Other recent developments in polyfunctional ethylenic monomers include water dispersible polyfunctional monomers such as allyl vinyl sulfonate[122] of interest for crosslinking semi-permeable hydrophilic membranes, stereoregular polymers from allyl acrylate[123] and from allyl methacrylate[124].

Related to polyfunctional monomers are polymers containing attached free ethylenic groups which can be reactive in crosslinking or for synthesis of graft copolymers. Drying oils, soluble diene copolymer rubbers, diallyl phthalate prepolymers and unsaturated polyester resins are examples of such commercial polymers. Patent literature shows numerous examples of partially unsaturated prepolymers which proved disappointing especially because of low reactivity in crosslinking. For example, vinyl allyl ether can be cationically polymerized through the vinyl group[125]. The soluble prepolymers only crosslink very slowly with catalysts in air. Polyvinyl acetate has been heated with allyl bromide and NaOH in ketone solution in order to prepare a polyvinyl allyl ether[126].

Polymerization of allene using organometallic catalysts gave polymers of complex structure with some side methylene groups. Polymerization of 1,5-divinyl ethylene oxide through the epoxy groups gave polymers with side vinyl groups[127]. Allyl-containing epoxy resins have been prepared[128].

A number of condensation polymers bearing free allyl groups have been evaluated. Allyl melamine resins cure only slowly in films[129]. Allyl-terminated polyurethane rubbers have been prepared[130]. Allyl phenols have been reacted with formaldehyde to give allyl-substituted phenolic resins[131], and phenol-formaldehyde resins have been allylated but these have had limited success[132]. Allyl phenols have been used for preparation of allyl-substituted phenylene oxide polymers[133].

Unsaturated epoxy compounds have been polymerized to give unsaturated ether polymers. Thus allyl glycidyl ether with alkyl aluminum catalyst in ether gave predominantly polymerization through the epoxy group forming amorphous elastomers[134]. Homopolymers of 1,4-pentadiene monoepoxide gave ether polymers bearing side allyl groups[135]. Allylation of shellac by allyl alcohol has been described[136].

The industrial trend in crosslinking in elastomers is toward heating substantially saturated polymers with high temperature peroxides and polyfunctional allyl monomers and particularly in curing of coatings to the use of other than ethylenic addition reactions. Thus copolymers of N-methylol acrylamide, or copolymers of acrylamide treated with formaldehyde and alcohols to give methylol ether groups, may then be cured in films by condensation reactions. Copolymers of 2-hydroxethyl methacrylate may be cured by esterification cross links or by reaction with formaldehyde condensate resins. Acrylic copolymers containing epoxy or hydroxyl groups along with methacrylic acid groups can be cured by heating through formation of ester crosslinks. Small additions of salts or inorganic acids may accelerate cure.

[119] C. LIEBERMANN and M. KARDOS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 46* (1912) 1065; cf. A. KRONSTEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 46* (1913) 1812.
[120] F. F. BLICKE, *J. Amer. Chem. Soc. 17* (1923) 1562.
[121] S. H. PINNER *et al.*, *Plastics* (London) *25* (1960) 35; *Nature 184* (1959) 1303; *J. Appl. Polymer Sci. 3* (1960) 338.
[122] E. J. GOETHALS, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 691.
[123] M. DONATI and M. FARINO, *Makromol. Chem. 60* (1963) 233.
[124] D. M. WILES and S. BROWNSTEIN, *J. Polymer Sci. B 3* (1965) 951.
[125] R. PAUL *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France 1–2* (1950) 121; Brit. 659,288 (Rhône-Poulenc).
[126] D. K. ALPERN and W. KIMEL, *Paint, Varnish & Plastics Div., Amer. Chem. Soc. Meeting, April 1947.*
[127] E. L. STOGRYN and A. J. PASSANNANTE, U.S. 3,261,819 and U.S. 3,261,848 (Esso).
[128] R. M. CHRISTENSON and W. C. BEAN, U.S. 2,910,455 (PPG).
[129] P. ZUPPINGER and G. WIDMER, U.S. 2,885,382 (Ciba).
[130] G. X. R. BOUSSU *et al.*, U.S. 3,219,633 (Michelin).
[131] H. YOSHIOKA and M. KAWANO, Japan 3743 (1958); *Chem. Abstr. 53* (1958) 5704.
[132] N. G. GAYLORD, U.S. 3,291,770 (Interchemical).
[133] C. J. KURIAN and C. C. PRICE, *J. Polymer. Sci. 49* (1961) 267; A. S. HAY, French 1,322,152 (General Electric): *Chem. Abstr. 60* (1961) 685.
[134] E. J. VANDENBERG, U.S. 3,065,213 (Hercules).
[135] E. L. STOGRYN and A. J. PASSANNANTE, U.S. 3,261,874 (Esso).
[136] S. V. PUNTAMBEKAR and T. K. VENKATACHALAM, *Indian J. Technol. 1*/6 (1963) 231–3.

Primärprozesse in der Strahlenchemie*

Von H. Heusinger

Institut für Radiochemie, Technische Hochschule, München

Summary

Radiation chemistry is compared with thermal- and photochemistry. The reactions taking place between primary absorption of ionizing radiation and chemical reaction are discussed in detail. The role of ions, electrons, excited states and radicals is pointed out and the influence of the ionisation density (LET-value) on product formation is explained. The radiolysis of water is taken as example to demonstrate the development of the concept of radiation chemistry.

Die Strahlenchemie befaßt sich mit der Einwirkung ionisierender Strahlung auf Materie. Unter dem Begriff ionisierender Strahlung werden hochenergetische Photonenstrahlung, wie Röntgen- oder Gammastrahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronen- oder Ionenstrahlung, zusammengefaßt. Als Strahlenquellen dienen radioaktive Isotope, die α-, β- oder γ-Strahlung aussenden, oder auf elektronischem Wege erzeugte Strahlung[1]. Um einem verbreiteten Mißverständnis vorzubeugen, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Wechselwirkung von Strahlung und Materie in dem für die Strahlenchemie wichtigen Energiebereich ausschließlich mit den Elektronenhüllen erfolgt; es werden also keine Kernumwandlungen vollzogen, und die Materie selbst wird nicht radioaktiv.

Elektronen- und Ionenstrahlen geben ihre Energie an Materie durch unelastische Stöße mit den Elektronen und über Bremsstrahlung ab[2,3]. In der Bahn eines ionisierenden Teilchens bleiben Ionen und angeregte Zustände zurück.

Für die Primärabsorption von hochenergetischer Wellenstrahlung sind in erster Linie der Photoeffekt und der Compton-Effekt verantwortlich.

Beim Photoeffekt gibt das Quant seine gesamte Energie in einem Schritt an ein Elektron eines Atoms oder Moleküls ab. Es tritt ein Ion und ein Elektron mit kinetischer Energie auf (Abb. 1).

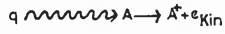


Abb. 1. Photoelektrische Absorption

Auch der Compton-Effekt führt zur Ionisation der Moleküle. Das einfallende Quant wird hier jedoch nicht vollkommen absorbiert, sondern seine Energie verteilt sich auf ein Elektron mit kinetischer Energie und ein gestreutes Quant (Abb. 2). Das gestreute Quant wird durch erneute Compton-Streuung oder photoelektrische Absorption weiterreagieren. Durch diese Prozesse wird die Energie des einfallenden Quants in kinetische Energie von Elektronen übergeführt. Auch bei Wellenstrahlung sind demnach die erzeugten Sekundärelektronen maßgebend an der Absorption beteiligt.

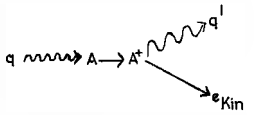


Abb. 2. Compton-Streuung

Im folgenden wollen wir etwas eingehender betrachten, zu welchen Veränderungen ionisierende Strahlung in Materie führt. Um dies zu veranschaulichen, sei zunächst die strahlenchemische Energiezufuhr der thermischen und photochemischen Energiezufuhr gegenübergestellt[4]. Dies soll an Hand der Potentialkurven eines 2 atomigen Moleküls gezeigt werden.

Im Grundzustand wird sich das Molekül AB in einer Potentialmulde befinden, die durch den Bindungsabstand r_0 der beiden Atomkerne gegeben ist.

Führen wir dem Molekül thermische Energie zu, so werden höhere Schwingungszustände des Moleküls angeregt (Abb. 3a). Die beiden Kerne werden in zunehmendem Maße um ihre Ruhelage schwingen. Übersteigt die zugeführte thermische Energie die Dissoziationsenergie D_0, so wird das Molekül in 2 Radikale dissozieren.

Bei einem photochemischen Prozeß demgegenüber werden primär nicht die Molekülschwingungen angeregt, sondern eines der Valenzelektronen wird in ein höheres Anregungsniveau gebracht (Abb. 3b). Charakteristisch für eine photochemische Anregung ist, daß der Absorption eines Lichtquants ein definierter Anregungszustand entspricht. Diese Veränderung in der Elektronenstruktur führt meist zu einer Verminderung der chemischen Bindung und kommt in unserem Potentialkurvenschema in einem größeren Bindungsabstand und einer Verminderung der Dissoziationsenergie zum Ausdruck. Das angeregte Molekül AB* kann durch Fluoreszenz oder strahlungslose Desaktivierung ohne chemische Veränderung wieder in den Grundzustand zurückkehren. Bei ent-

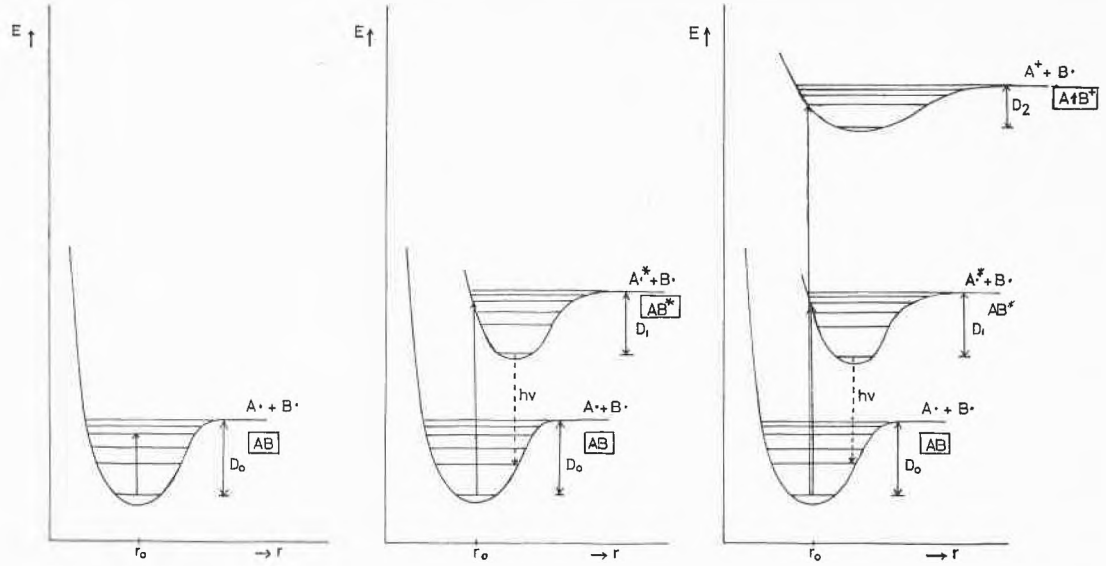
* Eingegangen am 23. Oktober 1967.

[1] A. Charlesby, *Radiation Sources*, Pergamon Press, Oxford 1964.

[2] F. Hutchinson und E. Pollard, in *Mechanisms in Radiobiology* (ed. Errera und Forsberg), Vol. 1, S. 1.

[3] H. E. Johns und J. S. Laughlin, in *Radiation Dosimetry* (ed. Hine und Brownell), Academic Press, New York 1956.

[4] T. Gäumann, *Chimia 19* (1965) 1.



a) Trennung b) Photochemische Anregung c) Strahlenchemische Anregung

Abb. 3

sprechender Lage der Potentialkurven kann es jedoch auch in die Bruchstücke A und B dissoziieren.

Betrachten wir schließlich noch die Energiezufuhr in Form von ionisierender Strahlung (Abb. 3c). Die Strahlenchemie beruht wie auch die Photochemie auf einer Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronenhüllen von Atomen oder Molekülen. Trotz dieser äußeren Analogie bestehen jedoch wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Primäraktes der Strahlenabsorption. Die Energie eines Lichtquants liegt in der Größenordnung von eV, und seine Absorption führt zu definierten Anregungszuständen der Valenzelektronen. Die Energie eines Quants oder Teilchens ionisierender Strahlung demgegenüber liegt in der Größenordnung von keV bis MeV. Im Vergleich zur Lichtabsorption wird die Energie eines solchen Quants oder Teilchens nicht in einem einzigen Prozeß von einem Molekül aufgenommen, sondern es gibt seine Energie in einer Reihe von Einzelschritten ab. Hierbei können, wie auch beim photochemischen Prozeß, angeregte Moleküle entstehen. Durch ionisierende Strahlung werden jedoch verschiedene, insbesondere auch höher angeregte Niveaus erreicht. Großenteils übersteigt jedoch die in einem Einzelschritt abgegebene Energie die Ionisationsenergie des Moleküls. In diesem Fall wird durch Abspaltung eines Elektrons ein Radikalion erzeugt. Die Primärprodukte der Radiolyse sind demnach Radikalionen, angeregte Zustände und thermalisierte Elektronen. Diese Primärprodukte sind jedoch nicht stabil.

Im folgenden wollen wir den Weg dieser Primärprodukte bis zu den stabilen Endprodukten verfolgen.

Der Primärakt der Absorption eines hochenergetischen Photons oder ionisierenden Teilchens ist in 10^{-15} sec abgeschlossen. Nach dieser Zeit liegen Radikalionen, im Primärakt erzeugte angeregte Zustände und Elektronen

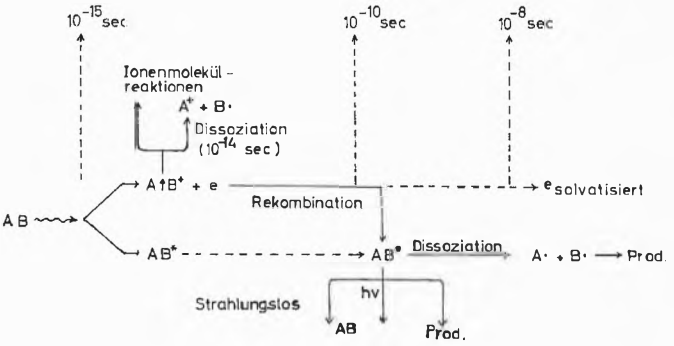


Abb. 4. Reaktionsfolge strahlenchemischer Produktbildung

vor. Die Weiterreaktion des Radikalions hängt von seiner Struktur ab. Einerseits kann es spontan, d.h. in der Zeit einer Molekülschwingung von etwa 10^{-14} sec, in ein Radikal und ein Ion dissoziieren. Andererseits kann es mit einem unangeregten Molekül unter Ionenmolekülreaktionen reagieren[5]. Solche Ionenmolekülreaktionen spielen auf Grund massenspektrometrischer Untersuchungen in der Gasphase eine große Rolle[6]. Es sei hier nur als Beispiel die bekannte Reaktion $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3^\cdot$ angeführt.

Die Bedeutung von Ionenmolekülreaktionen in kondensierter Phase ist noch nicht voll geklärt. Es ist zu bedenken, daß die Lebensdauer der Ionen hier nur in der Größenordnung von 10^{-10} sec liegt[7], da das Elektron

[5] W.F. Libby, *J. Chem. Physics 35* (1961) 1714; W.F. Libby und L. Kevan, *J. Chem. Physics 39* (1964) 1288.

[6] D.P. Stevenson und D.O. Schissler, in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* (ed. M. Haïssinsky), Vol. 5, Masson, Paris 1961.

[7] J.W. Buchanan und F. Williams, *J. Chem. Physics 44* (1966) 4377.

im allgemeinen nicht aus dem Coulomb-Feld des positiven Ions entkommen kann. Rekombination von Radikalionen mit Elektronen dürfte daher in kondensierter Phase eine wesentliche Rolle spielen. Zusätzlich zu den im Primärakt gebildeten angeregten Molekülen entstehen hier erneut hochangeregte Moleküle, die jedoch sehr schnell in den 1. angeregten Zustand übergehen. Wir befinden uns jetzt im Bereich der photochemischen Prozesse. Die angeregten Moleküle können entweder direkt Produkte bilden[8] oder in Radikale dissoziieren. In Konkurrenz hierzu tritt die Rückkehr in den Grundzustand entweder strahlungslos (innere Konversion, Selbstlöschung) oder durch Aussendung von Fluoreszenzstrahlung. Diese Prozesse sind nach etwa 10^{-8} sec abgeschlossen. Nach dieser Zeit liegen als reaktionsfähige Spezien nur Radikale und gegebenenfalls noch langlebige Triplettanregungszustände vor. Die Reaktionsfolge mündet jetzt in die thermische Chemie. Reaktionen von Radikalen, wie Rekombination und Disproportionierung, bestimmen die Produktbildung.

In besonders gelagerten Fällen stark polarisierbarer Moleküle[9] oder stark elektronenaffiner Verbindungen[10] kann die Lebensdauer der Elektronen und Ionen wesentlich erhöht sein. So liegt bei der Wasserradiolyse die Lebensdauer des hydratisierten Elektrons in der Größenordnung von μ sec. Diese Stabilisierung der Ionen und Elektronen hat zur Folge, daß in Konkurrenz zur Rekombination andere Reaktionen, wie dissoziativer Elektroneneinfang oder Ionenmolekülreaktionen, ablaufen können.

Im folgenden soll noch betrachtet werden, welchen Einfluß die Strahlenart auf die chemische Produktbildung hat. Wie wir gesehen haben, sind die Primärprodukte der Strahlung von der Strahlenart weitgehend unabhängig. Man sollte daher erwarten, daß gleiche absorbierte Energiemengen von elektromagnetischer, Elektronen- oder Ionenstrahlung gleichartige Produkte in demselben Ausmaß bilden. Für Gamma- und Elektronenstrahlung trifft dies in der Regel zu. Bei Bestrahlung mit Ionen, wie z. B. α-Strahlen, treten jedoch Abweichungen auf. Um dies zu verstehen, muß man noch die geometrische Anordnung der reaktiven Teilchen im Medium berücksichtigen. Die Primärprodukte der Strahlung – Radikalionen, Elektronen und angeregte Zustände – sind nicht homogen im Medium verteilt, sondern weisen Ionisationszentren, sogenannte «*spurs*» (= Fußstapfen in der Bahn eines Teilchens), auf. In der folgenden Abbildung sind die Spurs in der Bahn eines Elektrons schematisch dargestellt (Abb. 5).

Der Durchmesser einer solchen Spur ist vom Medium abhängig. Im Falle der Wasserradiolyse liegt er in der

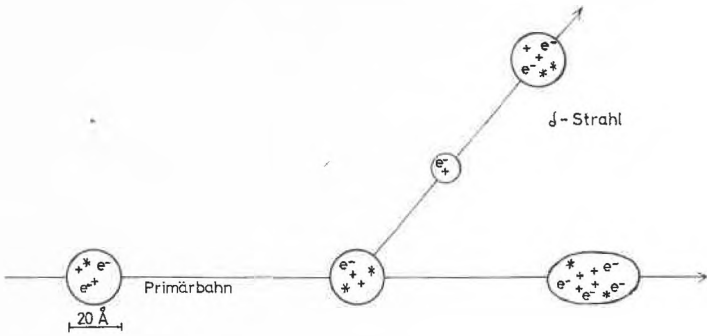


Abb. 5. Spurs in der Bahn eines schnellen Elektrons (nicht maßstabsgetreu)

Größenordnung von 20 Å. Eine Spur enthält etwa 2 bis 3 Ionenpaare, etwa die gleiche Anzahl angeregte Moleküle und 20 unangeregte Moleküle[11].

Die Entstehung einer Spur hängt mit den bei der Primärionisation gebildeten Sekundärelektronen und Sekundärquanten zusammen. Auf Grund der hohen Energie ionisierender Strahlung werden bei der Strahlenabsorption die Valenzelektronen der Moleküle nicht bevorzugt, sondern es werden auch Elektronen aus inneren Schalen herausgeschlagen[12]. Durch Auffüllen dieser inneren Schalen mit Elektronen aus höheren Schalen treten niederenergetische Röntgenquanten oder Auger-Elektronen auf. Diese werden in unmittelbarer Umgebung ihrer Entstehung absorbiert und führen so zu Anhäufungen von Ionen und angeregten Zuständen. Auch beim Compton- und Photoeffekt treten Sekundärelektronen auf. Soweit diese ihre Energie innerhalb des Radius einer Spur abgeben, zählen die dadurch hervorgerufenen Ionen und angeregten Zustände ebenfalls zu der Spur. Der hochenergetische Anteil der Sekundärelektronen demgegenüber führt zu δ-Strahlen mit eigenen Bahnen (Abb. 5).

Um die Unterschiede in der Produktbildung für verschiedene Strahlenarten zu verstehen, muß man noch die Ionisationsdichte der Strahlung, d. h. die Aufeinanderfolge der einzelnen Spurs in der Bahn eines Teilchens, betrachten. Die Ionisationsdichte einer Strahlung drückt man aus durch die Energiemenge, die ein Quant oder Teilchen auf seiner Bahn im Mittel pro Weglänge an das Medium überträgt. Man bezeichnet diese Größe auch als LET-Wert (LET = Linear Energy Transfer).

Tabelle 1. LET-Werte in Wasser

Strahlenart		$\left[\frac{eV}{Å}\right]$
γ-Strahlung	1 MeV	0,03
Elektronen	100 keV	0,04
Elektronen	> 1 MeV	0,02
Deuteronen	2 MeV	2,8
He-Ionen	2 MeV	15
Uran-Spaltprodukte		400

[8] A. Weller, *Z. Elektrochem. 64* (1960) 55; H. Leonhardt und A. Weller, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67* (1963) 791.

[9] R. L. Platzman, S. 22, in *Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology*, National Research Council, Publication No. 305, Washington 1953.

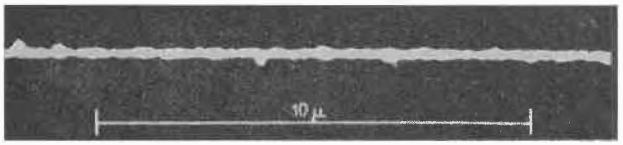
[10] M. R. Ronayne, J. P. Guarino und W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4230.

[11] A. H. Samuel und J. L. Magee, *J. Chem. Physics 21* (1953) 1080.

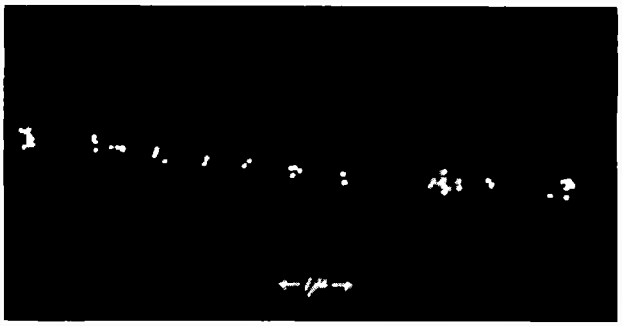
[12] I. G. Kaplan, *Abstract B 12 of the XXth* IUPAC *Congress*, Moskau 1965.

In der Tabelle 1 sind die LET-Werte für die Absorption verschiedener Strahlenarten in Wasser aufgezeichnet[13].

Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Ionisationsdichte verschiedener Strahlenarten sind in Abb. 6 Wilson-Kammeraufnahmen der Absorptionsbahnen eines Protons und eines schnellen Elektrons dargestellt, während in Abb. 7 nochmals schematisch die Absorptionsbahnen von Gamma-, Elektronen- und α-Strahlen einander gegenübergestellt sind.



Nebelkammeraufnahme eines Protons (1 MeV)



Nebelkammeraufnahme eines schnellen Elektrons (1 MeV)

Abb. 6

Bei Gamma- und Elektronenstrahlung hoher Energie ist der mittlere Abstand der einzelnen Ionisationszentren in der Bahn eines Primärstrahles im Mittel 5000 bis 10000 Å. Vom Hauptstrahl zweigen die sogenannten δ-Strahlen ab, die den Bahnen der gestreuten Elektronen bzw. Quanten entsprechen. Mit steigender Ionisationsdichte der Strahlung rücken die Spurs in der Bahn der Strahlung näher aneinander und sind bei hochionisierender Strahlung (wie α-Strahlung) nur noch 10 bis 20 Å voneinander entfernt. Da die Durchmesser der Spurs in derselben Größenordnung liegen, überlappen sich diese zu einer zylindrischen Ionisationsbahn (Abb. 7).

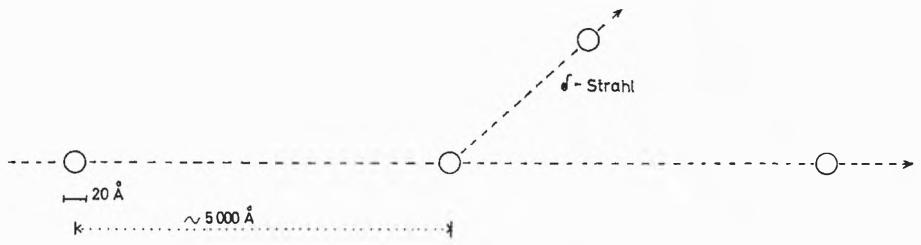
Der Einfluß der Ionisationsdichte der Strahlung auf die Produktbildung folgt dann aus der Änderung der räumlichen Verteilung der reaktiven Spezien mit der Zeit, gekoppelt mit einer Umwandlung der kurzlebigen Primärprodukte in langlebigere Folgeprodukte. Die kurzlebigen Primärprodukte der Strahlung sind Radikalionen, Elektronen und angeregte Zustände. Sie werden sich in hoher Konzentration in der Spur befinden, und Produktbildung wird zunächst vorwiegend über bimolekulare Reaktionen dieser Spezien ablaufen.

Ein Teil der Primärprodukte wird jedoch aus der Spur in den Raum diffundieren und sich dabei, gegebenenfalls über die bei der Rekombination gebildeten angeregten Zustände oder durch direkte Dissoziation der Radikalionen, gefolgt von Rekombination, in Radikale umwandeln (vgl. Abb. 4). Diese Radikale werden sich im Medium homogen verteilen. Die Reaktionen dieser homogen verteilten Radikale gehorchen den Gesetzen der chemischen Kinetik, während die Reaktionen der Primärprodukte der Strahlung nur unter der Berücksichtigung der inhomogenen Verteilung beschrieben werden können[14, 15].

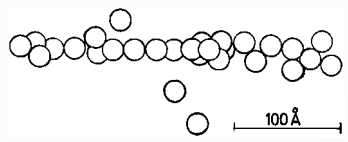
Wie wir gesehen haben, sind bei Gamma- und hochenergetischer Elektronenstrahlung die einzelnen Spurs weit voneinander getrennt (vgl. Abb. 7). Ein Teil der Primärteilchen wird zwar in der Spur zur Reaktion kommen. Ein Großteil wird jedoch aus der Spur diffundieren und sich in Radikale umwandeln.

Bei hochionisierenden Teilchen, wie z. B. α-Strahlen, überlappen sich die einzelnen Spurs zu einem Zylinder. Primärteilchen aus verschiedenen Spurs können miteinander reagieren. Bei α-Strahlen stehen daher bimolekulare Reaktionen der Primärteilchen im Vordergrund, während bei Gamma- und Elektronenstrahlung die Radikalreaktionen überwiegen. Dies beeinflußt das Ausmaß und in manchen Fällen auch die Art der Produktbildung.

Ein Großteil der Erkenntnisse über die Zwischenstufen strahlenchemischer Reaktionen entstammen Untersuchungen über die Radiolyse des Wassers. Es soll daher



Bahn eines γ- oder Elektronenstrahls (1 MeV)



Bahn eines α-Strahles (1 MeV)

Abb. 7

[13] A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, S. 6 und 9 (1961).

[14] A. Kuppermann, in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* (ed. M. Haïssinsky), Vol. 5, Masson, Paris 1961.

[15] H. A. Schwarz, *Radiation Research Suppl. 4* (1964) 89.

an Hand der Wasserradiolyse die Entwicklung der dargelegten Vorstellungen kurz aufgezeigt werden.

FRICKE erkannte bereits vor dreißig Jahren, daß H·- und OH·-Radikale wesentliche Zwischenstufen der Wasserradiolyse sind[16]. Sie können durch Zusatz von Radikalfängern, wie z. B. Jod, nachgewiesen werden. Zudem erhielt er jedoch einen Anteil an H_2 und H_2O_2, dessen Bildung durch Zusatz von Radikalfängern nicht beeinflußbar war. Diesen Anteil bezeichnete er als die «molekulare Produktbildung». Er erklärte zunächst den Mechanismus der Wasserradiolyse durch die Existenz von zwei Arten von aktivierten Wassermolekülen, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden:

$$H_2O' \rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$$
$$H_2O'' \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}H_2O_2$$

Bald erkannte er jedoch, daß diese molekulare, durch Radikalfänger nicht beeinflußbare Produktbildung mit der Inhomogenität der Verteilung der Primärprodukte der Strahlung zusammenhängen muß, auf die einerseits aus theoretischen Überlegungen wie auch aus experimentellen Untersuchungen in der Wilson-Kammer geschlossen wurde[17, 11, 18]. Die sogenannten «molekularen Produkte» sollten durch bimolekulare Rekombination der H- und OH-Radikale innerhalb der Spurs, in denen sie in hoher Konzentration vorliegen, erfolgen. Radikalfänger in mäßigen Konzentrationen können verständlicherweise mit diesen bimolekularen Reaktionen in den Spurs nicht konkurrieren. Die durch Radikalfänger nachweisbaren radikalischen Zwischenstufen demgegenüber entsprechen dem Anteil der Radikale, der aus den Spurs herausdiffundiert ist.

Für die Bildung der H- und OH-Radikale bei der Radiolyse des Wassers wurde bis vor wenigen Jahren folgender Mechanismus angenommen. Im Primärakt der Strahlenabsorption wird das Molekül ionisiert; es entsteht das Radikalion H_2O^+ und ein Elektron mit kinetischer Energie. Das Elektron rekombiniert nach Thermalisierung mit seinem Mutterion unter Bildung des angeregten H_2O^*-Moleküls, das seinerseits in H- und OH-Radikale dissoziiert (Abb. 8a).

Die Radiolyse des Wassers erschien damit geklärt[19]. Daß diese Feststellung etwas verfrüht war, ergab der

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^+ + e_{Kin}$$
$$e_{Kin} \longrightarrow e_{th}$$

a) $H_2O^+ + e_{th} \rightarrow H_2O^*$
$H_2O^* \longrightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$
$\sim 20\%$

b) $e_{th} + nH_2O \rightarrow e_{(H_2O)_n}$
$\sim 80\%$

Abb. 8. Primärreaktionen bei der Radiolyse des Wassers

[16] H. FRICKE, E. J. HART und H. P. SMITH, *J. Chem. Physics 6* (1938) 229.
[17] D. E. LEA, *Actions of Radiations on Living Cells*, Cambridge 1946.
[18] C. T. R. WILSON, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 104* (1923) 192.
[19] J. WEISS, *Nature* (London) *153* (1944) 78.

Nachweis des hydratisierten Elektrons als Zwischenstufe der Wasserradiolyse. Die Existenz dieser Spezies war bereits 1953 von PLATZMAN[9] diskutiert worden. Weitere Hinweise für die Existenz des hydratisierten Elektrons wurden auf chemischem Wege erhalten[20, 21, 22, 23]. Es zeigte sich, daß nicht alle Reaktionen der reduzierenden Spezies der Wasserradiolyse durch Reaktionen von H-Radikalen allein zu erklären waren. Weiterhin wurde im ESR-Spektrum bei Bestrahlung von alkalischen wäßrigen Lösungen in eingefrorenem Zustand eine Bande festgestellt, die der erwarteten Absorption des hydratisierten Elektrons entsprach[24, 25]. Der direkte Nachweis des hydratisierten Elektrons in flüssigem Wasser gelang BOAG und HART im Jahre 1962[26]. Sie setzten hierzu die Technik der Pulsradiolyse ein[27] (Abb. 9).

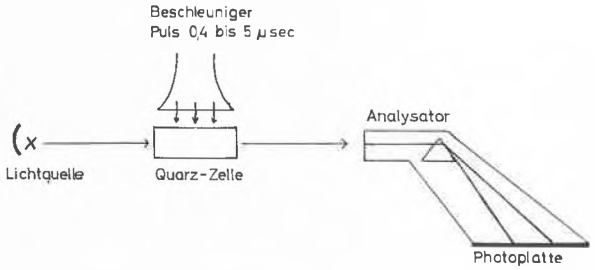


Abb. 9. Prinzip der Pulsradiolyse

Hierbei handelt es sich um eine Übertragung der in der Photochemie von PORTER mit großem Erfolg angewandten Blitzphotolyse auf die Strahlenchemie. In einer Zeit von etwa 2 µsec wirkt ein sehr intensiver Elektronenstrahl auf die Probe ein. Sofort nach dem Puls wird ein Meßstrahl durch die Probe geführt und das Spektrum aufgenommen. In Abb. 10 ist das auf diese Weise erhaltene Spektrum des hydratisierten Elektrons aufgezeichnet.

Der Nachweis des hydratisierten Elektrons als Zwischenstufe der Wasserradiolyse machte erneutes Über-

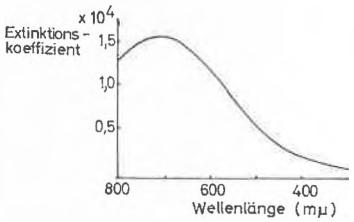


Abb. 10. Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons in Wasser

[20] E. HAYON und J. J. WEISS, *Proceedings of the 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 29* (1958) 80.
[21] N. F. BARR und A. O. ALLEN, *J. Physic. Chem. 63* (1959) 928.
[22] G. CZAPSKI und H. A. SCHWARZ, *J. Physic. Chem. 66* (1962) 471.
[23] E. COLLISON, F. S. DAINTON, D. R. SMITH und S. TAZUKI, *Proc. Chem. Soc. 1960*, 140.
[24] D. SCHULTE-FROHLINDE und K. EIBEN, *Z. Naturforsch. 17a* (1962) 445, *18a* (1963) 99.
[25] J. JORTNER und R. SHARF, *J. Chem. Physics 37* (1962) 2506.
[26] J. W. BOAG und E. H. HART, *Nature* (London) *197* (1963) 45.
[27] L. M. DORFMAN und M. S. MATHESON, *Pulse Radiolysis*, Pergamon Press, Oxford 1965.

denken des Mechanismus notwendig. Im Gegensatz zu der früheren Vorstellung ist die wesentliche Reaktion eines Elektrons nicht die Rückkehr zu seinem Mutterion H_2O^+ unter Ausbildung eines hochangeregten Zustandes, der in H- und OH-Radikale zerfällt (Abb. 8a). Vielmehr wird ein Großteil der thermalisierten Elektronen durch Hydratisierung[9,28] stabilisiert und damit an der Rekombination mit dem Mutterion gehindert (Abb. 8b). Die H-Radikale und die solvatisierten Elektronen haben reduzierende Eigenschaften und werden als die reduzierenden Spezien der Wasserradiolyse zusammengefaßt. Es erwies sich, daß primär 80% der reduzierenden Spezien solvatisierte Elektronen und nur etwa 20% H-Radikale sind.

Gleichzeitig mit dem hydratisierten Elektron (Polaron) sollte auch das H_2O^+-Ion (positives Polaron) auftreten. Es konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Dies spricht für eine gegenüber dem hydratisierten Elektron wesentlich kürzere Lebenszeit des H_2O^+-Ions, mag aber zum Teil auch damit zusammenhängen, daß dieses Ion in dem der Pulsradiolyse zugänglichen Spektralbereich keine Absorption aufweist und daher nur indirekt nachgewiesen werden könnte.

Auch an der Bildung der sogenannten molekularen Produkte der Wasserradiolyse H_2 und H_2O_2 sind die hydratisierten Elektronen und möglicherweise auch das H_2O^+-Ion beteiligt. Sie treten als Primärprodukte der Strahlung anstelle der bisher angenommenen H- und OH-Radikale. Mit Hilfe der Pulsradiolysetechnik gelang es, die Rekombination von zwei solvatisierten Elektronen zu molekularem Wasserstoff nachzuweisen[27].

$$e_{(H_2O)_n} + e_{(H_2O)_n} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Diese Reaktion findet statt, obgleich sie auf Grund der Abstoßung der beiden negativen Ladungen unerwartet ist. Eine analoge Bildung von H_2O_2 durch Rekombination von 2 H_2O^+-Ionen in der Spur konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

In Konkurrenz zur bimolekularen Rekombination der Primärprodukte der Strahlung innerhalb der Spur tritt die Diffusion dieser Teilchen in den Raum. Hierbei wandeln sie sich in Radikale um:

$$e_{(H_2O)_n} + H_2O \rightarrow H^{\cdot} + OH^-$$
$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + H_3O^+$$

Das $e_{(H_2O)_n}$ geht in das H-Radikal, das H_2O^+-Ion in das OH-Radikal über. Etwa 10^{-5} sec nach dem Primärakt der Strahlenabsorption liegt eine homogene Verteilung dieser Radikale im Raum vor[14,15]. Dies sind die Radikale, die sich durch Radikalfänger nachweisen lassen.

Am Beispiel der Wasserradiolyse sei nochmals auf den Einfluß der Ionisationsdichte der Strahlung auf die Produktbildung zurückgekommen. In Abb. 11 sind die *G*-Werte der molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 sowie der Radikale $H^{\cdot}$ und $OH^{\cdot}$ in Abhängigkeit von der Ionisationsdichte der Strahlung, ausgedrückt durch den LET-Wert, aufgetragen[13]. Als Richtwerte sind die LET-Werte von Elektronen, Deuteronen und α-Strahlen mit jeweils 2 MeV Energie markiert.

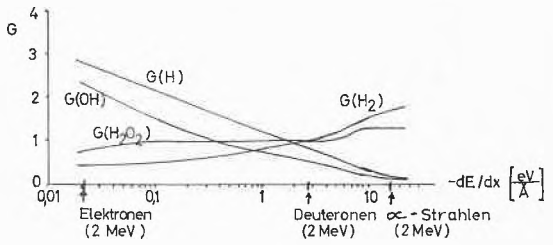


Abb. 11. *G*-Werte der Produkte der Wasserradiolyse in Abhängigkeit vom LET-Wert der Strahlung ($pH = 7$). *G*-Wert = Zahl der Moleküle, gebildet / 100 eV absorbierte Energie

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß mit zunehmender Ionisationsdichte der Strahlung die molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 ansteigen, die Radikale $H^{\cdot}$ bzw. $OH^{\cdot}$ demgegenüber abnehmen. Wie bereits dargelegt, steht dies damit in Zusammenhang, daß sich mit steigender Ionisationsdichte der Strahlung zunehmende Überlappung der Spurs ergibt, die schließlich bei hochionisierenden Teilchen zu zylindrischen Ionisationsbahnen führt. Durch die Überlappung der Spurs werden bimolekulare Reaktionen von Primärteilchen aus verschiedenen Spurs möglich. Dies führt zu einer vermehrten Bildung von molekularen Produkten auf Kosten der radikalischen Produkte.

Diese Auffassung wird gestützt durch den Einfluß der Dosisleistung auf die molekulare Produktbildung bei den hohen Dosisleistungen von Elektronenbeschleunigern. Bei Dosisleistungen in der Größenordnung von 10^{10} rad/sec tritt bereits eine zeitliche Überlappung der Spurs aus verschiedenen Elektronenbahnen auf. Dies hat ein Ansteigen der molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 auf Kosten der H- und OH-Radikale zur Folge[29].

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, einen Einblick in die Probleme der Strahlenchemie zu geben. Sie ist eine der jüngsten Zweige der Chemie. Gerade in den letzten Jahren hat sie große Fortschritte gemacht und ist auf dem besten Wege, sich von einer Holzhammermethode zu einer verstandenen Folge chemischer Reaktionen zu entwickeln. Für den Chemiker birgt sie interessante Aspekte, da bei der Einwirkung ionisierender Strahlung reaktive Zwischenstufen eine Rolle spielen, die sonst in der Chemie kaum auftreten. Kenntnis der Reaktionen dieser Spezien sollte einerseits neue Möglichkeiten chemischer Synthese ergeben und andererseits die Wirkung ionisierender Strahlung auf lebende Systeme verstehen lassen.

[28] A. HENGLEIN, *Angew. Chem. Int. Edit. 5* (1966) 256.

[29] H.C. SUTTON und J. ROTBLAT, *Proc. Roy. Soc. A 255* (1960) 490.

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

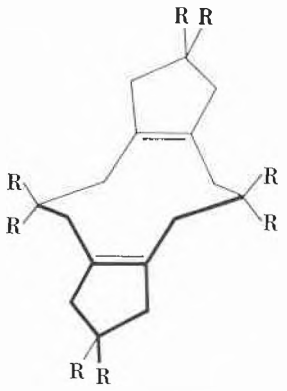
1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4′,4′,4″,4″,9,9)-octaäthylester*

Summary

In the preparation of tetraethyl bicyclo [3.3.0] octene-1-(5)-3.3.7.7-tetracarboxylate according to the procedure of Cope and Kagan a by-product was obtained which is identified as the compound II.

Bei der Kondensation von Tetra-brommethyl-äthylen mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Bicyclo[3,3,0]-octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester nach A. C. Cope und F. Kagan[1] isolierten wir als Nebenprodukt eine Verbindung vom Schmp. 149 bis 150 °C, die wir als 1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4′,4′,4″,4″,9,9)-octaäthylester (II) formulieren. Der Strukturbeweis gründet sich auf Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und NMR-Spektrum.

Die, wenn auch geringe Bildungstendenz von II ist dadurch bedingt, daß es in einer spannungsfreien Konformation, wie sie für das *cis,cis*-Cyclodecadien-(1,6) von C. A. Grob und P. W. Schiess[2] vorgeschlagen wurde, vorliegt.



II

$R = CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Unter Annahme dieser Konformation sind die geminalen Ester-Gruppen in 4,4- bzw. 9,9-Stellung jeweils identisch, die in 4′,4′- bzw. 4″,4″-Stellung jedoch verschieden.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß drei in ihrer Umgebung verschiedene Äthylester-Gruppierungen vorliegen, was durch drei Quartetts und drei Tripletts mit jeweils

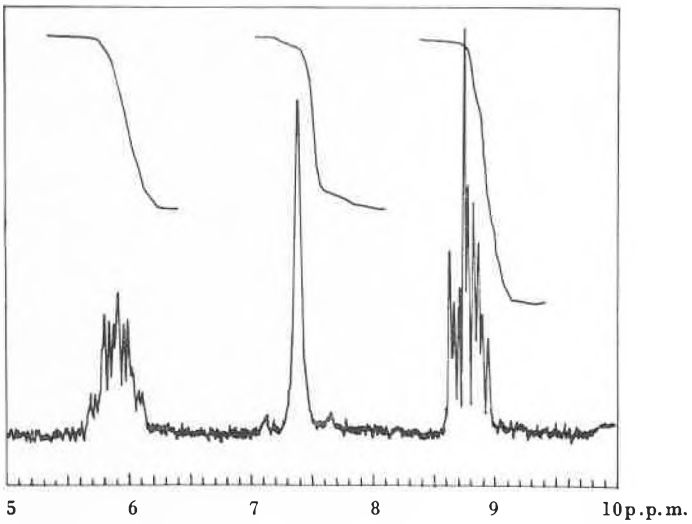
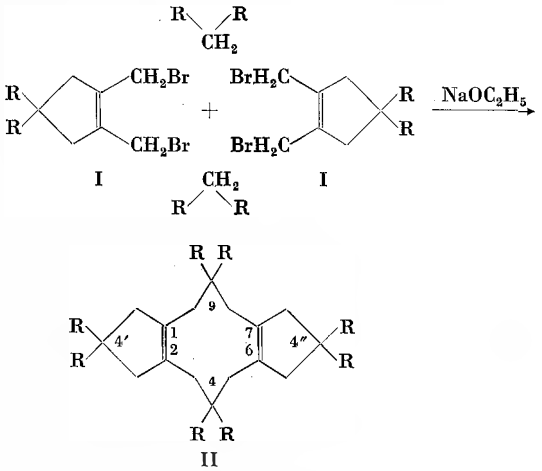


Abb. 1. NMR-Spektrum von II in $CDCl_3$, TMS als innerer Standard; 60 MHz

geringem Unterschied in der chemischen Verschiebung zum Ausdruck kommt (Quartetts bei $\tau = 5{,}85$, 5,90, 5,94 p.p.m. und Tripletts bei $\tau = 8{,}74$, 8,78, 8,83 p.p.m.). Die Ringprotonen bilden ein schwaches AB-System bei $\tau = 7{,}38$ p.p.m. Das NMR-Spektrum des Bicyclo[3,3,0]-octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylesters zeigt im Vergleich ein Quartett bei $\tau = 5{,}77$ p.p.m., ein Singulett bei $\tau = 7{,}05$ p.p.m. und ein Triplett bei $\tau = 8{,}68$ p.p.m.

Die Bildung von II könnte über den 3,4-Bis-brommethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (I) erfolgt sein.



$R = CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

* Eingegangen am 8. Mai 1968. Herrn Professor Dr. A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 5499.

[2] *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 558; s. auch J. Dale, Die Konformation vielgliedriger Ringe, *Angew. Chem. 78* (1966) 1070.

Experimentelles

1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4′,4′,4″,4″,9,9)-octaäthylester (II)

Wie bei der Darstellung des Bicyclo[3,3,0]octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylesters[1] beschrieben, werden 100 g Tetra-brommethyl-äthylen mit 80 g Malonsäurediäthylester und 23 g Natrium umgesetzt und analog aufgearbeitet. Nach Einengen der Ätherlösung, Kühlen und Absaugen von 19 g Bicyclo[3,3,0]octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester vom Schmp. 115 °C wird das Filtrat mit etwa 700 cm³ Äthanol versetzt und 2 Wochen lang im Eisschrank aufbewahrt. In dieser Zeit scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Man erhält 0,8 g (0,8% der Theorie bezogen auf eingesetztes Tetra-brommethyl-äthylen) farblose Nadeln vom Schmp. 149 bis 150 °C (unkorr.).

Analyse: $C_{40}H_{56}O_{16}$ (MG: 792,8). Ber.: C 60,59, H 7,12; gef.: C 60,47, H 6,93.

MG (massenspektrometrisch) gef.: 792.

ARNO KRÖNIGER dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Verband Schweizerischer Abwasserfachleute

Tagung vom 5. April 1968 in St. Gallen

Am 5. April 1968 ließ sich der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute anläßlich seiner Hauptmitgliederversammlung über die bestehenden und geplanten Abwasseranlagen der Stadt St. Gallen an Ort und Stelle orientieren. Das Besondere an dieser Tagung war zweifellos die Besichtigung der Kläranlage Hofen-Wittenbach, einer mechanisch-biologischen Anlage, welche seit fünfzig Jahren ihren Dienst versieht. Damals wurden zur Behandlung der Abwässer Emscherbrunnen und Tropfkörper gewählt. Der zur Steinach abgeleitete Anlagenabfluß erzeugt in einem betriebseigenen Kraftwerk überdies noch elektrische Energie. Obwohl die Anlage nicht mehr dem gegenwärtigen Stand der Technik entspricht und wegen Überlastung eine ungenügende Leistung aufweist, erhielt man den Eindruck, daß das Bauwerk im Prinzip richtig konzipiert war und daß vor allem auch der Standort richtig gewählt wurde. Der günstige Standort ist freilich dem Umstand zu verdanken, daß seinerzeit die Gemeinde St. Fiden-Tablat es ablehnte, eine Kläranlage auf ihrem Areal erstellen zu lassen. Heute ist es nun möglich, die östlichen Stadtteile sowie weitere Gemeinden an die Kläranlage Hofen anzuschließen. Die Anlage verfügt zudem über eine ausreichende Landreserve. Gegenwärtig ist St. Gallen damit beschäftigt, die Anlage Hofen an die heutigen Verhältnisse anzupassen, was aber noch eingehende Studien erfordert.

Weitere Abwasserreinigungsanlagen der Stadt sind die ARA Hätterenwald sowie die projektierte und demnächst zu erstellende ARA Au, beide mit Entwässerung in die Sitter. Die relativ kleine Tropfkörperanlage Hätterenwald für eine Abwassermenge von 6000 Einwohnern ist gut konzipiert. Ihre Wirkung am Besichtigungstag war ausgezeichnet. Das Klärwerk Au wird die Abwässer der westlichen Stadtteile (85 000 Einwohner) aufnehmen und wird das Belebtschlammsystem anwenden. *F. Zehender*

Berner Chemische Gesellschaft

17. Mai 1968

Prof. Dr. H.-J. ENGELL (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, Stuttgart), *Über den Einfluß mechanischer Spannung und Verformung auf die Korrosion der Metalle*

In einem weiten Bereich des täglichen Lebens und der industriellen Technik werden die Lebensdauer der verwendeten Werkstoffe und die Werkstoffkosten durch Korrosionsvorgänge bestimmt. Unter Korrosion ist die Werkstoffzerstörung durch unbeabsichtigte Reaktion zwischen Werkstoff und Umgebung zu verstehen. Zu besonders schwerwiegenden und überraschend eintretenden Fällen kann es kommen, wenn Korrosionsbeanspruchung und mechanische Beanspruchung gleichzeitig auf den Werkstoff einwirken. Als Beispiel hierfür werden der Bruch einer gußeisernen Wasserdruckleitung durch Spongiose, einem speziell bei Gußeisen auftretenden Korrosionsvorgang, und die Spannungskorrosionsrisse in der Außenhaut unmagnetischer U-Boote genannt.

Bei der mechanischen Verformung eines Metalls werden Gitterfehler, sogenannte Versetzungen, erzeugt und bewegt. Sie stellen Punkte der Energieanreicherung und Abbaustellen des Metallgitters dar und können daher auf die Korrosion des Metalls einwirken. Es wird an einigen Beispielen gezeigt, wie sich der Angriff beim Ätzen von Metallen auf derartige Gitterfehler konzentriert. Beobachtungen des Einflusses einer vorangegangenen Kaltverformung auf die nachfolgende Korrosion eines Metalls lassen sich mit der Vermehrung der Versetzungen zwanglos deuten. Eine besondere Rolle spielen hierbei die Versetzungen, die sich an den Fremdatomen des Metalls angereichert haben.

Stärkeren Einfluß als eine vorangegangene Kaltverformung hat eine ablaufende Verformung auf den gleichzeitigen Korrosionsvorgang. Besonders deutlich wird dies bei Metallen, die ihre Korrosionsbeständigkeit einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten verdanken, die Metall und Angriffsmittel voneinander trennt. Die Verletzung derartiger Deckschichten an den bei der Verformung gebildeten Gleitstufen ist von großer Bedeutung für das Eintreten von Spannungsrißkorrosion. Hierunter ist ein Korrosionsvorgang zu verstehen, bei dem die Oberfläche des Metalls nur sehr wenig angegriffen wird, jedoch scharfe Risse verformungsarm in das Metall hineinlaufen. Das Wachstum dieser Spannungskorrosionsrisse kann als ein örtlich begrenzter Korrosionsvorgang verstanden werden. Ihr Verlauf entlang von Korngrenzen oder Gleitebenen ist durch hier vorliegende Aufstauung und Anreicherung von Versetzungen zu erklären. Besonders starke Schädigungen der Deckschicht an der Metalloberfläche treten dann auf, wenn die Gleitvorgänge sich auf wenigen, weit voneinander entfernten Gleitebenen konzentrieren. Bei diesem als Grobgleitung bezeichneten Verformungsverhalten tritt auch eine besonders starke Aufstauung und Anreicherung von Versetzungen in den einzelnen Gleitebenen auf. Es ist daher verständlich, daß Spannungskorrosion bevorzugt an solchen Legierungen beobachtet wird, die auch Grobgleitung zeigen. *Autoreferat*

Basler Chemische Gesellschaft

6. Juni 1968

T. Petrzilka, W. Haefliger and C. Sikenmeier (Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), *Total Synthesis of Haschisch Ingredients*

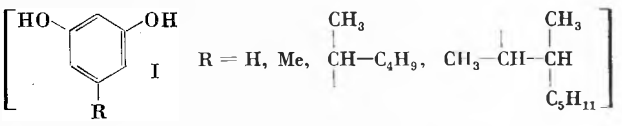
(−)-Cannabidiol has been synthesized from (+)-*cis*- and (+)-*trans*-menthadien-(2,8)-ol-(1) and olivetol, using N,N-dimethylformamid-dienopentyl-acetal or weak acids such as oxalic, picric, or maleic acid as catalysts.

Since the chirality of (+)-*trans*-menthadien-(2,8)-ol-(1) is known, the above synthesis constitutes an unambiguous prove for the absolute configuration of (−)-cannabidiol and the two isomeric (−)-3,4-*trans*-tetrahydrocannabinols.

If stronger acids, such as *p*-toluenesulfonic, trifluoro acetic, or hydrochloric acid are used as mediators for the reaction (−)-$\Delta^{6,1}$-3,4-*trans*-tetrahydrocannabinol ist obtained as the main product.

Transformation of the thermodynamically more stable $\Delta^{6,1}$-THC to the less stable $\Delta^{1,2}$-isomer was achieved in a practically quantitative yield by addition of hydrochloric acid and elimination of the elements of hydrochloric acid by means of potassium-*t*-amylate.

If resorcinols I



were used instead of olivetol in the condensation reaction with strong acids the corresponding homologues of Δ^{8}THC were obtained in varying yields. *Summarized by the authors*

Chemie-Dissertationen 1967

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

Bänninger Rudolf: Über die Chelatbildung mit vierzähnigen Dicarbonsäure-bis-amiden und N,N′-Disalicyloyl-diaminen (S. Fallab*).

Diel Peter: Über die Chelatbildung mit vierzähnigen Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)-alkanen (S. Fallab*).

Föry Werner: Synthesen von Phosphorsäure-monoestern und Diphosphorsäure-diestern in der Flavokoenzymreihe (P. Hemmerich*).

Griesser Rolf: Über die Chelatbildung mit vierzähnigen Dicarbonsäure-bis-amiden (S. Fallab*).

Portmann Anton: Reaktionen des 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-kobalt(II) mit molekularem Sauerstoff (S. Fallab*).

Ramsteiner Klaus: Über die Chelatbildung mit vierzähnigen Dihydroxy- und Diaminobenzolsulfonamido-alkanen (S. Fallab*).

Sigwart Christoph: Koordinationschemie des einwertigen Kupfers in homogener polarer Lösung (P. Hemmerich*).

Walker Wolfram: Photochemische Reaktionen der Flavingruppe (P. Hemmerich*).

Institut für organische Chemie

Achini Roland: Über die Biogenese des Verrucarins A und Roridins A (Ch. Tamm*).

Bhatnagar Ajay: Die Pregnanderivate der Samen von *Dregea abyssinica* (T. Reichstein*).

Friederang Albrecht: Unsymmetrische Hexaarylaethane (C. A. Grob*).

Geiger Urs Peter: Die Cardenolide von *Stophantus gratus* (T. Reichstein*).

Gisin Balz: Synthese und Eigenschaften der Hydrazoessigsäure (M. Brenner*).

Grell Ernst: Physikalische und chemische Studie zur Edukt-, Intermediat- und Produktstruktur bei der Umlagerung von Acylsalicylsäureamiden (M. Brenner*).

Gsell Laurenz: Mikrobielle Hydroxylierung von Bufadienoliden und verwandten Stoffen mit *Absidia orchidis* (Vuill.) Hagem. und Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie der Bufadienolide (Ch. Tamm*).

Hoffmann Stephan: I. Adigosid, Strukturbestimmung, II. Synthese von 2-O-Methyl-6-desoxy-D-allose und 4-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (T. Reichstein*).

Kapur Bhushan: Die Glykoside der Wurzeln von *Kanahia laniflora* (T. Reichstein*).

Pfrunder Beat: Mikrobiologische Umwandlung von bicyclischen Monoterpenen mit *Absidia orchidis* (Vuill.) Hagem. (Ch. Tamm*).

Reichstein Peter: Die Glykoside der Wurzeln von *Glossostelma carsoni* (T. Reichstein*).

Schaub Fritz: Die Pregnanglykoside der oberirdischen Teile von *Sarcostemma viminale* (T. Reichstein*).

Sierp Dieter: Die Glykoside aus den Wurzeln von *Margaretha rosea* (T. Reichstein*).

Tscheulin Günther: Studium zur Strukturabhängigkeit der Amino-diacyl-hydrazin-Umlagerung (M. Brenner*).

Institut für Farbenchemie

Borko Josef: Beitrag zur Kenntnis der Formazylazobenzole (R. Wizinger*).

Bors Lajos: Untersuchungen zum Mechanismus der elektrophilen Substitution an Modellsubstanzen (R. Wizinger*).

Erard Michel: Beiträge zur Kenntnis des Verteilungssatzes der Auxochrome (R. Wizinger*).

Kollek Manfred: Über die auxochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe (R. Wizinger*).

von Lamprecht Joachim: Beitrag zur Kenntnis der Formazane (R. Wizinger*).

Müller Ekkehard: Beitrag zur Kenntnis der komplexbildenden Formazane (R. Wizinger*).

Pharmazeutisches Institut

Freitag Hellmut: Die Glykoside der Blätter von *Isoplexis* (Digitalis) *isabelliana* (Webb) masf (K. Meyer*).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Bersier Jaques: Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in der Pd—Ag-Legierung (77 : 23). Bestimmung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten in der Pd—Ag-Legierung (77:23)

* Dissertationsleiter.

in Funktion des okkludierten Wasserstoffes (F. von Sturm*).

Häni Heinz: Topochemische Umsetzungen von δ-FeOOH (W. Feitknecht*).

Maurer Res: Umkristallisation, Reduktion und Oxydation von γ-MnO_2 (W. Feitknecht*).

Strahlmann Berend: Beabsichtigte chemische Veränderungen der Lebensmittel, Stoffe mit Wirkung auf Getreideprodukte (O. Högl*).

Witschi Heinz: Gleichspannungspolarographische Untersuchungen des anodischen Verhaltens von Tantal in absolutmethanolischen Elektrolytlösungen unter Verwendung intermittierend polarisierter Mikro-Meßelektroden (K. Huber*).

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

Barman Jaques: Einflüsse von Lösungsmitteln und Gegenionen bei der anionischen Polymerisation (H. Lüssi und R. Signer*).

Moser Peter: Synthese von ^{14}C-markierbaren Hydroxy-9-Anthronen und Derivaten (H. Schaltegger*).

Schnyder Bern John: Die Bestimmung der Henryschen Konstanten und der Grenzaktivitätskoeffizienten von Tetrahydrofuran in der homologen Reihe Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan, 1,3,5-Triphenylhexan, 1,3,5,7-Tetraphenyloktan, 1,3,5,7,9-Penta-phenyldekan und Polystyrol (R. Signer*).

Stoll Hansruedi: Unterschungen über modifizierte Gelatinen (H. Nitschmann*).

Medizinisch-chemisches Institut

Flückiger-Wyss Maya: Vergleichende Demethylierung von tricyclischen Psychopharmaka durch Rattenleber-Mikrosomen (M. Bickel*).

Weder Hansjörg: Pharmakokinetische Parameter, insbesondere Wechselwirkungen mit Serumproteinen von Imipramin und seinen Metaboliten (M. Bickel*).

Pharmazeutisches Institut

Brunner Joseph: Beitrag zum analytischen Verhalten einiger Analgetica, Antipyretica und Antiphlogistica der Pyrazolonreihe (A. Bürgin*).

Guntern Robert: Die Alkaloidführung der Walliser Genista-Arten (E. Steinegger*).

Herdt Erika: Zur Chemotaxonomie von *Cytisus fontanesii* Sp (= *Genista biflora* DC) (E. Steinegger*).

Müller Jean: Beitrag zum analytischen Verhalten von einigen diuretisch wirkenden Benzo-thiazin-Derivaten (A. Bürgin*).

Pauli Elisabeth: Vergleichende Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Chinolizidin-Alkaloiden und Flavonoiden auf Elektro-Pherogrammen (E. Steinegger*).

Tatrai Oskar: Über die Wertbestimmung des Rohfilicins (H. Mühlemann*).

Weber Peter: Totalsynthese des neuen Leguminosen-Alkaloids Hystrin (E. Steinegger*).

Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

Avar Lajos: Synthesen auf dem Gebiete der Indeno- und Bis-Indeno-fluorene (L. Chardonnens*).

Institut de chimie organique

Karrer Fritz: Synthese und Umwandlungen 2-substituierter und 1,2-disubstituierter Indoxyl-Derivate (E. Giovannini*).

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale et de chimie analytique

Daïna André: Microdosage ampérométrique de calcium et de magnésium, en une seule opération et sans séparation, dans divers milieux. Adaptation de la méthode au dosage du calcium en pourcentage élevé et en présence de phosphate (D. Monnier*).

Delpin Gilles: Micro- et ultramicrodosage ampérométrique rapide de traces de calcium et de magnésium dans divers milieux, en une seule opération et sans séparation (D. Monnier*).

Marcantonatos Minas: Etude de nouvelles réactions de fluorescence de l'acide borique et mise au point de méthodes fluorimétriques de dosage de quantité de bore de l'ordre du nanogramme (D. Monnier*).

Laboratoire de chimie physique

Petitpierre Bernard: Contribution à l'étude des composés d'addition d'acides de Lewis avec des acides carboxyliques (B. Susz*).

Laboratoire de chimie et d'électrochimie

Meyer André: Etude de l'électrodéposition du rhénium (R. Monnier*).

Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale

Barbezat Pierre: Sur l'oxydation biochimique de cyclohexanetétrols et -triols (Th. Posternak*).

Szente André: Etude de dérivés phosphorylés et de complexes molybdiques et tungstiques de cyclitols (Th. Posternak*).

Waegell Pierre: Sur un nouveau ferment, le lactonoépimérase (Th. Posternak*).

Université de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

Collet Philippe: Sur la séparation et l'analyse des terres rares. Etude des nitrates doubles de terres cériques et de métaux de transition; séparation des terres yttriques par cristallisation des sulfates; analyse par chromatographie de déplacement (G. Brunisholz*).

Humm Jean-Pierre: Contribution à l'étude du système de solubilité quaternaire NH_4^+—Mg^{++}—Ca^{++}—NO_3^-—H_2O (G. Brunisholz*).

Michielin Jean-Claude: Contribution à l'étude de systèmes de solubilité comprenant des borates alcalins (G. Brunisholz*).

Voellinger Bernard: Contribution à l'étude du système quinaire de solubilité H^+—Na^+—K^+—Cl^-—PO_4^{---}—H_2O à 75 °C (G. Brunisholz*).

Institut de chimie organique

Ballenegger Marc: Contribution à l'étude de l'hydrolyse acide des α-diazo-cétones aliphatiques (H. Dahn*).

Farine Jean-Claude: Etude de la basicité de la tri-phénylméthylamine (H. Dahn*).

O'Murchu Colm C.: Sur la stéréochimie de l'hydrogenolyse des benzylamines substituées (H. Dahn*).

Institut de biochimie

Bron Claude: Influence d'agents protéolytiques et dénaturants sur la transferrine et la lactotransferrine humaines (H. Isliker/B. Blanc*).

Mauel Jaques: Etude de l'activité cytotoxique *in vitro* de lymphocytes immuns (T. Brunner/H. Isliker*).

Rüedi Madeleine: Etude de facteurs susceptibles de modifier l'activité insulinique du sang (H. Isliker*).

Universität Zürich

Organisch-chemisches Institut

BAUMANN NIKOLAUS TH.: Furyl-*p*-Benzochinone, eine Gruppe neuer Farbstoffe (C. H. EUGSTER*).

DASTOOR NAVAL J.: The Alkaloids of Aspodosperma Discolor A. DC. (H. SCHMID*).

DIEFFENBACHER ALBRECHT: Protonenresonanzspektren von Pteridinen (W. v. PHILIPSBORN*).

FRATER GYÖRGY: Mechanistische Untersuchungen über Arylallyläther und Allylphenole (H. SCHMID*).

FRATER-SCHROEDER MARIJKE: I. Isolierung von 6-Hydroxymethylpterin aus Pseudomonas roseus fluorescens. II. Synthese eines parachinoiden Dihydropterins und von 6,6-disubstituierten Tetrahydropterinen (M. VISCONTINI*).

KARANATSIOS DIMITRIOS W.: Struktur von Coleon A (C. H. EUGSTER*).

KAHN ZAHEER M.: The Quaternary Alkaloids of *Pleiocarpa Mutica* BENTH, *Pleiocarpa Tubicina* STAPF, and *Alstonia Macrophylla* WALL. (H. SCHMID*).

KUSER PETER: Kondensationsreaktionen von Acetyl-1,4-Benzochinon mit Enolaethern und Phenolen (C. H. EUGSTER*).

LEIDNER HANS A.: Ein Beitrag zur Pterinchemie unter besonderer Berücksichtigung der hydrierten Lumazinderivate (M. VISCONTINI*).

ROSENKRANZ HANS-JÜRGEN: I. Oxidative Kupplung aromatischer Amine. II. Synthese einiger *Pleiocarpa*-Alkaloide vom β-Carbolin-Typ (H. SCHMID*).

TRUEB WERNER H.: Eine neue Synthese für Hydroxynaphthacenchinone (C. H. EUGSTER*).

Physikalisch-chemisches Institut

JUNGEN MARTIN: Zur Wechselwirkung von π- und σ-Elektronen in der Theorie ungesättigter Moleküle (H. LABHART*).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

HEFTI ANDOR: I. Metallpulver aus Salzschmelzen. II. Das System $AlCl_3$—H_2O (G. SCHWARZENBACH*).

JACCOUD RENÉ: d^8-Metallkomplexe eines bidentaten, alkylierten Mercaptophosphins (G. SCHWARZENBACH*).

MEIER MAX: Phosphinokomplexe von Metallen (G. SCHWARZENBACH*).

Laboratorium für organische Chemie

BAUMANN WILLI: Zur Verwendung der Glaselektrode bei potentiometrischen Säure-Basen-Titrationen in flüssigem Ammoniak (W. SIMON*).

BAUMGARTNER PETER A.: I. Über die relative Lage von Singulett- und Triplettzuständen in Isomeren des Pyrens. II. Vorversuche zur Absorptionsmessung in Kohlenwasserstoffmatrizen (E. HEILBRONNER*).

BLATTMANN HANSRUEDI: Untersuchungen der phototropen Reaktion in der Dihydropyrenreihe (E. HEILBRONNER*).

BOTTA LUIGI: Zur Biogenese von Verbindungen der Lupanreihe (D. ARIGONI*).

DUAL JOST: Modellversuche zur Partialsynthese von Samandarin. Synthesen von 19-Oxo-Steroiden (O. JEGER*).

EGGART GLORIA: Beitrag zur Partialsynthese von Samandarin und Cycloneosamandion (O. JEGER*).

FEHR THEODOR: Untersuchungen über die Biosynthese der Ergotalkaloide (D. ARIGONI*).

FISCHLI ALBERT ED.: Die Synthese metallfreier Corrine (A. ESCHENMOSER*).

HÄFLIGER WALTER: Die Synthese von (—)-Cannabidiol. Synthesen substituierter Butenolide (A. ESCHENMOSER*).

HASELBACH EDWIN: Untersuchungen über die Konformation des Benzanilins und *ortho*-substituierter Azobenzolderivate sowie über die Struktur des *trans*-Azonium-Kations (E. HEILBRONNER*).

KELLER PETER: Zur Photochemie von α,β-Epoxyketonen: Die Umlagerung von 3-Oxo-4,5-oxydo-Steroiden (O. JEGER*).

KREIENBÜHL RENÉ: Isolierung und Strukturaufklärung von Albocorticin (E. HARDEGGER*).

KRIEMLER HANS-PETER: Beitrag zur Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Pyrolyse-Radiogaschromatographie organischer Verbindungen (W. SIMON*).

LOELIGER PETER: Darstellung eines die Ringe B und C umfassenden Zwischenproduktes zur Synthese von Vitamin B_{12} (A. ESCHENMOSER*).

MÜLLER BEAT: Zur Kenntnis der sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe von *Hyenanche globosa* L. (D. ARIGONI*).

NEUMANN HELMUT: Versuche um Carben-Metall-Komplexe (A. ESCHENMOSER*).

SCHENK HANS PETER: Totalsynthese von Prostaglandinen (E. HARDEGGER*).

SEILER PETER: Photochemische Untersuchungen an monosubstituierten Benzotrifluoriden (E. HEILBRONNER*).

VERSTEEG KLAZINA PETRONELLA: The Electronic Spectra of Quinacridone and Isoquinacridone (E. HEILBRONNER*).

VÖLLMIN JÜRG: Beitrag zur direkten Kopplung der Gaschromatographie und der Pyrolysegaschromatographie mit der Massenspektrometrie (W. SIMON*).

VONARBURG JOSEF: Versuche zur Totalsynthese der Prostaglandine (E. HARDEGGER*).

WEHRLI PIUS: Versuche zur Synthese von Corphin-Komplexen (A. ESCHENMOSER*).

WERTHEMANN LUCIUS: Untersuchungen an Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Komplexen des Cobyrinsäure-heptamethylesters (A. ESCHENOSER*).

Laboratorium für physikalische Chemie

HANIOTIS ZEPPOS: 1. Teil: Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten mittels eines EPR-Spektrometers. 2. Teil: EPR-Spektroskopie von Radikalen und Triplettzuständen von Indolen (H. GÜNTHARD*).

Technisch-chemisches Laboratorium

ADAM ERIC P.: Zur Kenntnis des Stofftransportes an gasblasenbespülten Elektroden und deren Optimierung (N. IBL*).

AUFDEREGGEN KLAUS: Reaktionskinetische Untersuchungen der Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd an modifizierten Molekularsieben (A. GUYER*).

KELLER WALTER: Über die Synthese von Pyridin aus 2-Methoxy-3,4-Dihydro-2H-Pyran (A. GUYER*).

LAGLER PETER: Beitrag zur Kenntnis der Hydrierung von aromatischen Nitrosulfonsäuren an Nickelkatalysatoren (A. GUYER*).

MAGNABOSCO LOUIS: Beitrag zur Kenntnis der Acroleinsynthese aus Acetaldehyd und Formaldehyd (A. GUYER*).

MEIER HANS PETER: Beitrag zur Kenntnis der katalytischen Oxydation von Cyclohexan mit Luft in flüssiger Phase (A. GUYER*).

MÜLLER FRITZ: Über den Einfluß von Konstruktions- und Betriebsvariablen auf den Stoffaustausch auf Schlitzböden (A. GUYER*).

RÜSCH PETER K.: Über die Oxydation von niedrigen Alkoholen an Silicagelkatalysatoren (A. GUYER*).

SALAMI EMILIO: Einfluß verschiedener Parameter auf die Verweilzeitverteilung in einem Strömungsrohr (A. GUYER*).

SIDLER RICHARD: Beitrag zur Kenntnis der katalytischen Dehydrierung von Stickstoff-Heterocyclen (A. GUYER*).

THALMANN EDUARD: Über den Wärmeaustausch bei der heterogenen Gaskatalyse im Festbettreaktor (A. GUYER*).
WENGER URS RUDOLF: Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese (A. GUYER*).

FISCHER PAUL: Beitrag zum Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution anderer Gruppen als Wasserstoff (H. ZOLLINGER*).
FRITZ ANDREA: Über das Polymerisationsgleichgewicht von Laurinlactam (H. HOPFF*).
GEBHART UDO: Polymerisation der *p*(...-Amino-butoxy)-benzoesäure und ihrer Homologen (H. HOPFF*).
KOLLER STEFAN: Beitrag zum Mechanismus der Azokupplung (H. ZOLLINGER*).
KÜNZLI MAX: Über die Zusammensetzung, das Alterungsverhalten und die Inhibierung von Isolierölen (H. HOPFF*).
LENGWEILER WILLI: Über Derivate des Poly-α-Chloracrolein (H. ZOLLINGER*).
PATEL SUDHAKER: Preparation and Permethylation of Cellulose-Formals (H. ZOLLINGER*).

Laboratorium für Biochemie

BOLLIGER WALTER: Über die Rolle der Darmbakterien bei der Umwandlung des Phyllochinons in Vitamin $K_2(_{20})$ im Organismus von Vögeln. Über die Umwandlung des Vitamin E im Tierkörper (C. MARTIUS*).
STOLL ERWIN: Zur Biogenese der Ubichinone (C. MARTIUS*).
WILLI PETER: Über den Vitamin-K-Stoffwechsel bei Bakterien (C. MARTIUS*).

Agrikulturchemisches Institut

KISS GABOR: Über die Struktur des Ascorbigens (H. NEUKOM*).

Institut für Tierernährung

LENZ FRANZ JOSEF: Über das Verhalten von Lignin im Verdauungstrakt des Kaninchens (A. SCHÜRCH*).

Photographisches Institut

KELLER HANS EDUARD: Das Fading des latenten Bildes und die Sensibilisierung durch Gelatine bei Silberbromid-Hydrosolen (W. F. BERG*).
STRÜBIN HEINZ: Die Verteilung der Belichtung im Innern einer photographischen Emulsion (W. F. BERG*).

Pharmazeutisches Institut

BRUHIN KARL HERBERT: Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirkung bei 4-substituierten Benzoesäurediäthylamino-äthylestern (J. BÜCHI*).
DOULAKAS JEAN: Synthese, physikalisch-chemische Eigenschaften, chemische Reaktivität und lokalanästhetische Wirksamkeit einiger Procain-Analogen (J. BÜCHI*).
FLÜTSCH JAKOB: Synthesen einiger 4-Oxadiazin-1,3,4-Derivate (J. BÜCHI*).
HETTERICH KARL-HEINZ WALTER: Vergleichende Untersuchungen zwischen der chemischen Konstitution, den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirksamkeit in der Iso-Anästhesin-Reihe (J. BÜCHI*).
MEYER PAUL OTTO: Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirkung in der Tetracain-Reihe (J. BÜCHI*).
TAMMILEHTO SEIJA: Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung der *p*-Hydroxybenzoesäureester in pharmazeutischen Präparaten (J. BÜCHI*).

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt

BÖHNI HANS: Über das Korrosionsverhalten verschiedener seltener Metalle gegenüber wässerigen Säurelösungen, unter besonderer Berücksichtigung von Niob und Tantal (W. EPPRECHT*).
VOIRET JEAN-PIERRE: Etude Technologique Comparée des Electrodes de Soudage Alliées par l'Enrobage et Alliées par le Fil (E. AMSTUTZ*).

Chronique Chronik Cronaca

Ehrung. Die Universität Graz hat Dr. WILLY G. STOLL, Leiter der gesamten Forschung des Geigy-Konzerns, zum Ehrendoktor der philosophischen Fakultät ernannt. Die Ehrenpromotion erfolgte in Anerkennung von STOLLS wissenschaftlicher Leistung auf dem Gebiet der Chemie sowie seiner Verdienste um die Förderung der chemisch-pharmazeutischen Forschung an der Universität Graz.

Universität Bern. Dr. PAUL WALTER hat sich an der medizinischen Fakultät als Privatdozent für Biochemie habilitiert. – Prof. Dr. HEINZ SCHILT, Honorarprofessor für Klassische Physik, erhielt zusätzlich einen Lehrauftrag für Vektoranalyse.

Université de Lausanne. Dr. E. KOVATS wurde zum Privatdozenten für physikalische Chemie an der ÉPUL ernannt.

Eidgenössisches Gesundheitsamt. Der Bundesrat hat Dr. EMILE MATTHEY, Kantonschemiker in Lausanne, zum Chef der Unterabteilung Lebensmittelkontrolle beim Eidgenössischen Gesundheitsamt gewählt. Er ersetzt den aus Altersgründen zurücktretenden Ing. chem. JEAN RUFFY.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Juni: Feier zum 100. Todestag von CH. F. SCHÖNBEIN. Einführung durch Prof. Dr. S. FALLAB; Hauptvortrag durch Prof. Dr. R. CRIEGEE (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe).
Berner Chemische Gesellschaft. 21. Juni: Prof. Dr. E. FLUCK (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die Anwendung der ^{31}P-Kernresonanzspektroskopie in der organischen und der anorganischen Chemie. – 5. Juli: Hauptversammlung. Prof. Dr. W. SCHNEIDER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Paramagnetische Elektronenresonanz in der Koordinationschemie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für organische Chemie).
Chemische Gesellschaft Freiburg. 25. Juni: Prof. Dr. W. LÜTTKE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen),

Untersuchungen zur inneren Rotation einiger Cyclopropylverbindungen. – 2. Juni: Prof. Dr. E. L. ELIEL (zur Zeit Chemisches Institut der ETH, Zürich), Konformationsanalyse in heterozyklischen Systemen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts).

Chemische Gesellschaft Zürich. 19. Juni: 10. Paul-Karrer-Vorlesung. Prof. Dr. K. MOTHES (Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle an der Saale), Die Alkaloide im Stoffwechsel der Pflanze (18.15 Uhr in der Aula der Universität). – 26. Juni: Dr. J. F. M. OTH (Union Carbide European Research Association, Brüssel), Thema noch nicht bekannt. – 17. Juli: Prof. Dr. E. G. ROCHOW (Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, USA), Organosilicon Chemistry (jeweils 18.15 Uhr im Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität).

Société chimique de Genève. 21 juin: Professeur B. TRÉMILLON (Université de Paris), Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines échangeuses d'ions.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 26 juin: Prof. Dr. W. LÜTTKE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), IR-Untersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen (17.30 h. à l'Ecole de Chimie, Auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 20. Juni: Prof. Dr. H. STAUDE (Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main), Nachweis von Brom bei Belichtung von AgBr im Bereich des latenten Bildes. – 4. Juli: Dr. P. SCHMID (Ciba Photochemie AG, Fribourg), Einfluß von Streuung und Absorption auf die Schwärzungskurve photographischer Schichten. – 18. Juni: K. SEIDEL, dipl. Phys. (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Tonreproduktion im Rasterdruck (jeweils 17.15 Uhr, Hörsaal 22f, Photographisches Institut der ETH).

Kolloquium über Makromolekulare Chemie, ETH, Zürich. 27. Juni: Prof. Dr. H. Inagaki (Universität Kyoto, Japan), Mikrostruktur von Polypropylen mit niedrigen Taktizitäten und Molekulargewichten (16.30 Uhr im Hörsaal D28, Chemiegebäude der ETH).

IV. Genfer Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie. Informationen von seiten der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) in Wien zufolge sind die wissenschaftliche Beratungskommission der Vereinigten Nationen und die IAEO übereingekommen, der UNO-Generalversammlung die Durchführung einer vierten Genfer Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie im Jahre 1971 vorzuschlagen. Wie an den bisherigen Genfer Konferenzen soll wiederum das ganze Spektrum der Atomenergie behandelt werden.

Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. Ende April ist das erste Heft dieser neuen internationalen Zeitschrift erschienen. Als Redaktoren zeichnen J. FRANZEN, Dortmund, A. QUAYLE, Chester (England), und H. J. SVEC, Ames (Iowa, USA), unterstützt von einem vierzehnköpfigen Redaktionskomitee. Jährlich ist die Herausgabe von 6 Heften vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt $ 25.00. Für weitere Auskunft und Bestellung wende man sich an den Verlag Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

Ciba. Die Ciba Products Company, die für die Kunstharze der Ciba zuständige Organisation in den USA, hat in Burkburnett (Texas) für ihre Pipe Systems Division mit einem Aufwand von mehreren Millionen Dollar eine neue Forschungs- und Produktionsanlage errichtet, die kürzlich dem Betrieb übergeben wurde.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Keßler Rudolf Dr., Baumgartenweg 8, 4153 Reinach
Sollberger Urs Dr., Liestalerstraße 34, 4414 Füllinsdorf

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

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1968, kumulativ für Januar bis März 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1968	März 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-März 1967
Maschinen und Apparate	308 605	21,2	852 872	276 983	22,0	768 171
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	85 110	5,8	225 154	76 767	6,1	209 300
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	67 571	4,6	174 024	51 003	4,0	145 745
Diverse Fahrzeuge	9 480	0,7	30 548	7 600	0,6	20 503
Diverse Metalle	95 084	6,5	257 449	72 983	5,8	215 850
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	67 741	4,6	168 951	45 021	3,6	117 154
Uhren	196 259	13,5	486 025	177 063	14,0	466 353
Chemische Erzeugnisse	**301 704**	**20,7**	**852 511**	**268 261**	**21,3**	**774 303**
Textilien*	133 692	9,2	380 850	125 488	10,0	365 211
Erzeugnisse übriger Industrien	191 823	13,2	531 995	158 900	12,6	443 616
Total	1 457 069	100,0	3 960 379	1 260 069	100,0	3 526 206

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 15,6 % + 12,3 %
* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-März 1968	März 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-März 1967
Maschinen und Apparate	159 456	10,0	432 874	154 929	10,1	433 018
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	82 473	5,1	231 233	70 659	4,6	203 981
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	35 898	2,2	95 637	30 157	2,0	89 790
Diverse Fahrzeuge	171 782	10,7	501 266	158 078	10,4	404 250
Diverse Metalle	156 953	9,8	467 791	165 732	10,9	481 123
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	66 905	4,2	196 858	61 058	4,0	182 552
Uhren	8 778	0,5	24 148	9 098	0,6	24 132
Chemische Erzeugnisse	**177 229**	**11,1**	**514 008**	**169 713**	**11,1**	**480 688**
Textilien*	160 071	10,0	461 374	156 269	10,2	471 818
Erzeugnisse übriger Industrien	583 549	36,4	1 688 952	551 174	36,1	1 558 266
Total	1 603 094	100,0	4 614 141	1 526 867	100,0	4 329 618
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 5,0 %		+ 6,6 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1968, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	März 1968	Total Jan.-März 1968	März 1967	Total Jan.-März 1967	März 1968	Total Jan.-März 1968	März 1967	Total Jan.-März 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4816	13081	4052	12187	17832	52222	16039	45633
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	100724	285898	88079	264778	52812	161689	56889	163579
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	67661	176780	56218	162866	13740	39936	10096	31825
Düngemittel	*31a*	148	461	39	517	4420	12877	3855	10785
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	60288	179927	56051	162438	12641	36039	11715	34104
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	13653	37929	11819	34641	7912	22421	7006	19829
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6700	20311	5823	16437	5561	14486	4587	11942
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	629	2013	546	1860	1757	5215	1966	4636
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	271	864	292	1385	555	1182	317	1000
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	60	177	48	124	597	1920	572	1540
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	26407	78376	25960	64566	11525	32587	9910	26648
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	16378	45527	15625	42903	31662	88522	30599	84122
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	3969	11167	3709	9601	16215	44912	16162	45045
Total		301704	852511	268261	774303	177229	514008	169713	480688
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 12,5%	+ 10,1%			+ 4,4%	+ 6,9%		

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

Die Argentinische Zentralbank hat mit Rundschreiben Nr. 348 eine Reihe weiterer Waren, so u. a. verschiedene chemische Produkte, von der Erstellung des Importvordepots befreit.

Island

Seit dem 21. April 1968 ist Island Mitglied des Allgemeinen Zoll- und Handelsabkommens (GATT), womit sich die Zahl der Mitgliedstaaten dieser Organisation auf 76 erhöhte.

Jordanien

Gemäß Kabinettsbeschluß vom 7. März 1968 erhebt Jordanien differenzierte Sonderabgaben für nicht über Akaba eingeführte Waren, und zwar: 2% für Waren aus der Sowjetunion, Rumänien, Bulgarien, Griechenland, Jugoslawien, Albanien, Italien, Frankreich, Spanien, der Tschechoslowakei, Ungarn, Österreich, der Schweiz und 5% für Waren aus allen anderen Ländern. Ausgenommen von dieser Abgabe sind u. a. Güter, die durchgehend per Lastwagen verladen werden, Einfuhren der Regierung, Pharmazeutika und Kleinkindertrockenmilch.

Dahomey

Laut Dekret Nr. 452 vom 30. Dezember 1967 ist in Dahomey die Einfuhrsteuer auf synthetische organische Farbstoffe der Zolltarifnummer 32.05–02 von 46,61% auf 31% und auf bestimmte pharmazeutische Erzeugnisse des Tarifkapitels 30 von 34,51% auf 5% gesenkt worden. Desinfektionsmittel, Insektizide usw. der Tarifnummer 38.11 können ohne Rücksicht auf ihre Aufmachung zoll- und steuerfrei eingeführt werden.

Uganda

Uganda hat ein neues Zolltarifgesetz (The Customs Tariff Act, 1968) erlassen. Es ist am 1. Januar 1968 in Kraft getreten und entspricht dem Brüsseler Schema.

Bolivien

Die Regierung hat mit Wirkung ab 9. April 1968 u. a. die Einfuhr von Waschmitteln und Seifen sowie Toilette-Artikeln verboten.

Chile

Gemäß Zirkular 848 der Bankenaufsichtsbehörde vom 29. März 1968 wird auf Handelsfakturen und ähnlichen Dokumenten, die chilenischen Banken zum Inkasso oder zur Garantie übergeben werden, eine Stempelsteuer von 1% erhoben. Diese Maßnahme trat am 1. April 1968 in Kraft.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Identification spectrométrique des composés organiques. Von R. M. SILVERSTEIN und G. C. BASSLER. 225 Seiten. Masson und Gauthier-Villars, Paris 1968. Gebunden 836 FB. – Es handelt sich hier um die französische Übersetzung des 1963 in englischer Sprache erschienenen Werkes von SILVERSTEIN und BASSLER. Leider ist der Übersetzung noch die erste Auflage zugrunde gelegt worden, obwohl eine zweite erweiterte Auflage in englischer Sprache bereits Mitte 1967 erschienen ist. Die Übersetzer halten sich sehr streng an die englische Vorlage; die Änderungen gegenüber dem Original sind nur sehr geringfügig. Das Buch gibt jeweils kurze Einführungen von 20 bis 40 Seiten in die Massen-, Infrarot-, Kernresonanz- und Ultraviolettspektroskopie. Entsprechendes Tabellenmaterial, das sich in der Praxis ausgezeichnet bewährt hat, ist beigefügt. Allerdings ist die ausführliche Isotopentabelle im massenspektrometrischen Teil, welche zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung dienen soll, in der Praxis nur selten verwendbar. Der zweite Teil umfaßt 40 Beispiele, wobei jeweils aufgrund der vier angegebenen Spektren (IR, NMR, MS, UV/VIS) die Struktur der vorliegenden Verbindung ermittelt werden soll. Die eine Hälfte der Beispiele ist interpretiert, während die andere dem Leser zur Übung vorbehalten ist, wobei jedoch die Ermittlung der Struktur nach Studium des ersten Teils und mit Hilfe der Tabellen ohne weiteres möglich sein sollte. Das vorliegende Werk gilt heute bereits als Standardwerk für das Gebiet der Strukturaufklärung mit spektroskopischen Methoden und eignet sich besonders für den Hochschulunterricht; es kann aber auch dem organischen Chemiker, der sich mit spektroskopischen Methoden befaßt, als Einführung und Nachschlagewerk empfohlen werden. *J. Völlmin*

Les méthodes statistiques en pharmacie et en chimie. Von J. PHILIPPE. Monographies de pharmacie, publié sous la direction de M. M. JANOT. X + 378 Seiten. Verlag Masson, Paris 1967. Broschiert 80 F. – Das vorliegende Buch von J. PHILIPPE kann als Einführung in die wesentlichen statistischen Problemstellungen betrachtet werden. Die Auswahl an Verfahren ist stets illustriert an gut ausgewählten Beispielen der Chemie und Pharmazeutik. Der Inhalt des Buches gliedert sich in die Kapitel: Maßzahlen von Stichproben, Normalverteilung, Signifikanztests, Kontrollkarten, Probleme der Stichprobenerhebung, Varianzanalyse, Versuchsplanung, Korrelation und Regression zweier Variablen, Faktorielle Versuchspläne, Dosismessungen, Optimale Fabrikationsbedingungen. 22 Tabellen zur selbstständigen rezeptmäßigen Durchführung statistischer Analysen sind in einem Anhang zusammengestellt. Dem Verfasser gelingt es, die Problemlagen prägnant darzustellen; er gibt ein oder mehrere Verfahren zu deren statistischen Beurteilung an; dabei wird immer auf die Voraussetzungen dieser Techniken aufmerksam gemacht. Auf die Herleitung und Begründung der Formeln wird fast gänzlich verzichtet. Sofern eigene Fragestellungen sich nicht mit den dargestellten Beispielen decken, wird man mit Vorteil zu Büchern über spezielle Verfahren greifen oder einen statistischen Experten konsultieren. Dieses Buch kann als Einführung in die experimentelle und industrielle Statistik bestens empfohlen werden. *H. Riedwyl*

Interpretation of Technical Data. Von J. W. RICHARDS. 195 Seiten. Iliffe Books, London 1967. Broschiert 42 s. – Der Verfasser ist bestrebt, dem Leser die wichtigsten elementaren mathematischen Funktionen durch Formeln, Tabellen und graphische Abbildungen näherzubringen. Für das Verständnis des Textes genügen die Mathematikkenntnisse eines Maturanden oder Technikers. – Das Buch ist im wesentlichen gegliedert in die Kapitel: Grundlagen, Fehlerarten, Ursachen experimenteller Fehler, Aufsuchen von linearen, logarithmischen, polynomialen, reziproken, trigonometrischen und hyperbolischen Funktionen, Methode der kleinsten Quadrate und Dimensionsanalyse. Dabei gelingt es dem Verfasser, die Techniken einfach und klar zu beschreiben. Die statistischen Darlegungen der Regression und Korrelation genügen meines Erachtens nicht zu deren fehlerfreien Anwendung auf eigene Problemlagen. Die Darstellung der ausgewählten Funktionen ist einfach und anschaulich gehalten; wie es in Büchern der mathematischen und praktischen Statistik leider selten zu finden ist. So kann dieser Text als Ergänzung oder Vorstufe zu andern statistischen Lehrbüchern empfohlen werden.
H. Riedwyl

The Practice of Gas Chromatography. Herausgegeben von L. S. ETTRE und A. ZLATKIS. XVI + 591 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 140 s. – Das vorliegende Werk wendet sich tatsächlich, wie der Titel besagt, vorwiegend an den Praktiker auf dem Gebiet der Gaschromatographie. Dementsprechend sind theoretische Aspekte nur soweit berücksichtigt, als sie zum Verständnis der gaschromatographischen Vorgänge nötig sind. Die Tatsache, daß die zehn Kapitel des Buches jeweils von Spezialisten des betreffenden Gebietes geschrieben worden sind, bedingt auch eine unterschiedliche Behandlung des Stoffes. Das erste Kapitel gibt eine ausgezeichnete Einführung in das Gebiet der Gaschromatographie. Einem

kurzen Kapitel über die mobile Phase schließt sich ein ausführlicher Teil über die Probenzubereitung, Umwandlung in flüchtige Derivate und Einspritzvorrichtungen an. Im folgenden Abschnitt, der den gaschromatographischen Säulen gewidmet ist, wird der Praktiker leider ausführliche Angaben über stationäre Phasen und ihren Einsatz vermissen; dies ist um so bedauerlicher, da der Anfänger vor allem mit diesen Problemen zu kämpfen hat. Eine Übersicht über die wichtigsten in der Gaschromatographie eingesetzten Detektoren vermittelt das nächste Kapitel. Bereits an dieser Stelle und zusätzlich in einem speziellen Kapitel werden die Kombinationsmöglichkeiten mit andern analytischen Geräten aufgezeigt, Anordnungen, die sich in der Praxis immer mehr durchsetzen. In sehr knappem Rahmen ist eine Einführung über digitale elektronische Auswertung und Datenverarbeitung im Zusammenhang mit der Gaschromatographie wiedergegeben, ergänzt von einigen Beispielen aus der Praxis. Die Interpretation von analytischen Resultaten (qualitativ und quantitativ) mit ihren Möglichkeiten und Gefahren wird ebenfalls an Hand von einfachen Beispielen erläutert. Ein Kapitel über Reaktionsgaschromatographie (Hydrierung, Pyrolyse usw.) und ein weiteres über automatische Prozeßgaschromatographie vervollständigen das Werk. Jedem Kapitel ist eine umfangreiche Bibliographie beigefügt, welche bis zum Jahre 1967 reicht. Das Buch kann dem Praktiker als Orientierung über den derzeitigen Stand der Gaschromatographie dienen, der Spezialist jedoch wird höchstens an einzelnen Kapiteln interessiert sein. *J. Völlmin*

Treatise on Analytical Chemistry. Herausgegeben von I.M. Kolthoff, P.J. Elving und F.H. Stross. Part III, Vol. I: *Analytical Chemistry in Industry*. XXIV + 457 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 165 s. – Der erste Band des dritten Teils dieses umfassenden Werks über die analytische Chemie ist den organisatorischen Belangen der Analytik in der Industrie gewidmet, wobei Organisation im weitesten Sinne aufgefaßt ist; so sind u. a. folgende Themen von kompetenten Autoren behandelt: Organisation von analytischen Laboratorien für die industrielle Forschung und für die Produktionskontrolle, Methodologie der industriellen Analyse, Datenverarbeitung und Informationsfluß, Automation, Planung und Einrichtung analytischer und radiochemischer Laboratorien, Entwicklung und Auswahl von Spezifikationen und Testmethoden, Sicherheitsvorkehrungen in analytischen Laboratorien. – Dem Inhalt entsprechend will dieses Buch vor allem auch jene Leute ansprechen, die für Planung und Betrieb analytischer Laboratorien verantwortlich sind; es muß sich dabei nicht notwendigerweise nur um Chemiker handeln, da zu einem ganz wesentlichen Teil wirtschaftliche Überlegungen angestellt werden. *Th. Clerc*

Chromatographisches Praktikum. Von G. Hesse. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 6. 244 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967. Gebunden DM 39,–. Obwohl in der modernen Fachliteratur wirklich kein Mangel an Büchern herrscht, welche die einzelnen Arbeitsrichtungen der Chromatographie behandeln, fehlte bisher ein Werk, welches die praktischen Grundlagen der gesamten Chromatographie in Form einer Einführung erläutert. – Das vorliegende Werk erfüllt diese Aufgabe vorzüglich. Im ersten Abschnitt werden Säulen-, Dünnschicht- und Papierchromatographie behandelt. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der Gaschromatographie. Es folgen noch zwei kleinere Abschnitte über Stoffveränderungen bei der Chromatographie und über die Wahl der für ein bestimmtes Trennproblem geeigneten Methode. An Theorie wird nur soviel geboten, als für die Beurteilung der praktischen Möglichkeiten unbedingt notwendig ist. Die Kapitel, welche den experimentellen Methoden gewidmet sind, enthalten insgesamt etwa 60 Anleitungen für einfache, instruktive Versuche. – Es ist zu hoffen, daß dieses erfreuliche Buch möglichst große Verbreitung für einführende Kurse an Hoch- und Fachschulen und als Nachschlagewerk in chemischen, klinischen und biologischen Laboratorien finden wird. *H. Arm*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Catalysis Reviews, Vol. 1. Herausgegeben von H. Heinemann. VIII + 333 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.50.

Chemie und Technologie der Silicone. Von W. Noll. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 612 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Gebunden DM 98,–.

Terminologie Chimique Franco-Anglaise. Une Introduction à la Chimie en Français et en Anglais. Von H. Fromherz und A. King. XX + 561 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Gauthier-Villars, Paris 1968. Gebunden 81 F.

The Handling of Chemical Data. Von P.D. Lark, B.R. Craven und R.C.L. Bosworth. XII + 379 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1968. Gebunden 105 s.

Principes de la chimie des composés heterocycliques. Von A.R. Katriztky und J.M. Lagowski. Übersetzung aus dem Englischen. Collection Enseignement de la chimie. XVI + 191 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1968. Broschiert.

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Von D.H. Williams und I. Fleming, übersetzt von B. Zeeh. XII + 223 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1968. Broschiert DM 9,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Phobotex* PCR ist eine organische Chromverbindung zur Oberflächenveredlung von Papier und Karton, die den ausgerüsteten Materialien ausgezeichnete wasserabweisende Eigenschaften verleiht. Daneben verbessert das Produkt den Leimungsgrad und erlaubt die Herstellung von Papieren mit bestem Trenneffekt. Der Einsatz von Phobotex PCR erfolgt vor allem für Pack- und Kraftsackpapiere, Verpackungskartons, Krepp-, Seiden- und Etikettenpapier sowie Servietten und Tischtücher.

® *Cibacronmarineblau 2R-D* ist ein neues, leicht rotstichiges, sehr lebhaftes Marineblau im Sortiment unserer Reaktivfarbstoffe für den Druck. Der Farbstoff eignet sich zum Einsatz auf Textilien aus nativen oder regenerierten Cellulosefasern. Das sehr farbkräftige Produkt läßt sich nach praktisch allen gebräuchlichen Verfahren applizieren. Cibacronmarineblau 2R-D weist sehr gute Licht- und Gebrauchsechtheiten auf und zeichnet sich ferner durch seine Löslichkeit, Druckpastenstabilität, Aufbauvermögen, Fixierbarkeit und Auswaschbarkeit aus.

® *Lyofix G* ist ein faseraktives Aminoplastharz für waschechte Ausrüstungen auf Textilien aus Cellulosefasern oder Cellulose-Synthesefaser-Mischungen. Das Produkt eignet sich insbesondere für Permanent-Preß-, Knitterfest- und Schrumpffest-Appreturen sowie Kalander- und Plissiereffekte. Lyofix G eignet sich auch für den Einsatz im Naßvernetzungsverfahren. Ausrüstungen mit Lyofix G zeichnen sich durch gute Naß- und Trockenknitterfestigkeit, gute Waschechtheit und angenehmen, fließend-weichen Griff aus. Die Lichtechtheit von Färbungen und Drucken erfährt praktisch keine Veränderung. Neben der handlichen flüssigen Handelsform sind die gute Lager- und Temperaturbeständigkeit und die gute Verträglichkeit mit anderen Appreturchemikalien als applikationstechnische Vorteile zu erwähnen.

® *Terasil-*/® *Cibacetbrillantblau 2G* ist ein neues, besonders brillantes Dispersionsblau von grünstichiger Nuance, geeignet für die Herstellung von lebhaften Türkis- und Grüntönen. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen geführt:

Terasilbrillantblau 2G eignet sich für das Färben von Polyesterfaserstoffen und, dank seinen guten Reserveeigenschaften, deren Mischungen mit Wolle oder Cellulosefasern. Der Farbstoff zeigt sehr gute Licht- und Gebrauchsechtheiten und läßt sich nach den verschiedenen, für Polyesterfasern üblichen Färbeverfahren applizieren.

Cibacetbrillantblau 2G dient zum Färben von Triacetatfaserstoffen in allen Aufmachungsformen. Auch hier sind die ausgezeichneten Licht- und sehr guten Gebrauchsechtheiten dieses Farbstoffes von besonderem Interesse.

® = Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 7 1968 Pag. 293–324

Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen*

Von F. Gerson

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Unter den Verfahren zur Erforschung der Geometrie und der Elektronenstruktur organischer Verbindungen stehen heute die spektroskopischen Methoden weit im Vordergrund. Ein wesentlicher Beitrag zu dieser Entwicklung wurde unmittelbar vor und nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges geleistet, als man die ersten erfolgreichen Experimente auf dem Gebiet der *Magnetischen Resonanz* durchführte (vgl. Tabelle 1). Es waren Physiker, denen diese Experimente gelangen, und es kamen dabei einfache anorganische Stoffe zur Anwendung. Später übernahmen die Chemiker die Methode und dehnten ihren Anwendungsbereich auf komplexe organische Verbindungen aus.

Tabelle 1. Die ersten erfolgreichen Experimente auf dem Gebiet der Magnetischen Resonanz

Leiter der Forschungsgruppe	Universität	Jahr	Entdeckung
E. M. Purcell F. Bloch	Harvard Stanford	1945–46	Kernresonanz an Wasser
J. K. Sawoiski	Kasan	1944–45	Elektronenresonanz an Cu^{II}-Salzen

Entsprechend den beiden Bausteinen der Materie, welche mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten können, den Kernen und den Elektronen, gliedert sich die Magnetische Resonanz in die *Kern-* und in die *Elektronen-Resonanz*. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, erblickte die Kernresonanz in Amerika das Licht der Welt. Die Geburtsstätte der Elektronenresonanz liegt dagegen in Rußland. Die Anwendungsbereiche der beiden Methoden wurden jedoch nicht etwa nach politischen Aspekten bestimmt, sondern sie ergaben sich aus den magnetischen Eigenschaften der Materie. Während die Kernresonanz eines der wichtigsten analytischen Verfahren zur Konstitutionsaufklärung diamagnetischer Verbindungen geworden ist, hat sich die Elektronenresonanz als die Standardmethode zur Untersuchung *paramagnetischer Stoffe* etabliert.

Paramagnetische Stoffe, denen das Hauptinteresse des organischen Chemikers gilt, sind die *Radikale*, d. h. Verbindungen, die ein Elektron mit ungepaartem Spin aufweisen. Dieser Spin, welchem die Radikale ihren Paramagnetismus verdanken, ist für das Absorptionssignal in der Elektronenresonanz verantwortlich, so daß sich hier der Name «*Elektronenspinresonanz*» (ESR) eingebürgert hat.

Das Elektron mit ungepaartem Spin – meist das «*ungepaarte Elektron*» genannt – bedingt die hohe Reaktionsfähigkeit und die geringe Beständigkeit der Radikale. Eine löbliche Ausnahme davon sind die *aromatischen Radikale*, deren relative Stabilität Untersuchungen anhand von Lösungen erlaubt. Noch in einer anderen Hinsicht nehmen die aromatischen Radikale eine bevorzugte Stellung ein: sie sind einer theoretischen Behandlung leicht zugänglich. Diese Behandlung basiert auf *π-Elektronenmodellen*, die seit 1930 entwickelt wurden.

Im einfachsten Modell, das den Namen von E. Hückel trägt, betrachtet man die delokalisierten π-Elektronen nicht nur als unabhängig von allen anderen lokalisierten Elektronen der Molekel, sondern auch als unabhängig untereinander. Der Bewegungsmodus eines π-Elektrons wird durch eine Ortsfunktion ψ_j beschrieben, deren Quadrat ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist. Man sagt, daß das Elektron ein *molekulares Orbital* (MO) ψ_j besetzt.

ψ_j wird durch eine *Linearkombination* (LC) *atomarer Orbitale* (AOs) Φ_μ dargestellt.

$$\underset{\text{MO}}{\psi_j} = \underset{\text{LCAO}}{\sum_\mu c_{j\mu} \Phi_\mu}$$

Die AOs Φ_μ identifiziert man im allgemeinen mit $2p_z$-Orbitalen, die an sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen zentriert sind. Man spricht deshalb von *π-Elektronenzentren* μ. Die LCAO-*Koeffizienten* $c_{j\mu}$ bestimmen die Form des MOs ψ_j. Physikalische Bedeutung besitzen die Quadrate von $c_{j\mu}$, welche den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines π-Elektrons im MO ψ_j an den einzelnen Zentren μ entsprechen.

Ein π-Elektronensystem von n Zentren weist ebenso viele MOs auf, die nach ihren relativen Energien klassifiziert werden. Die $\frac{n}{2}$ MOs tieferer Energie bezeichnet man als bindend, die übrigen $\frac{n}{2}$ MOs als antibindend

* Antrittsvorlesung an der ETH, 28. Oktober 1967.

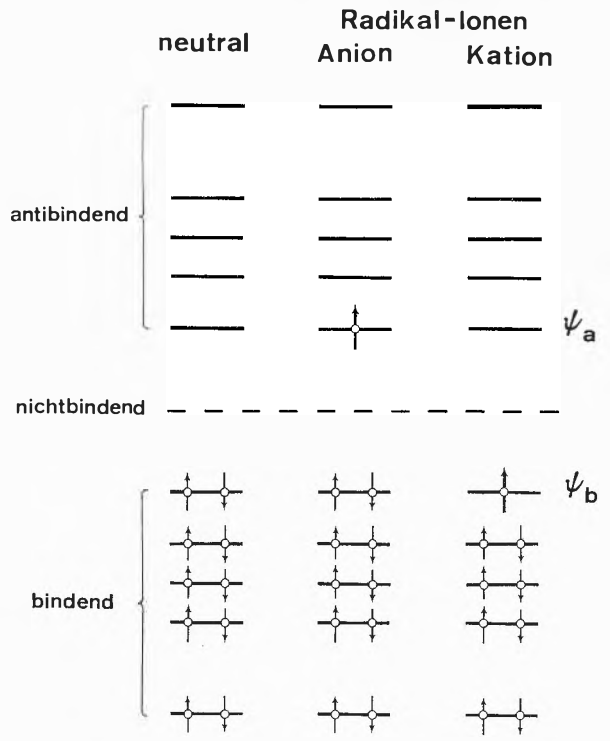


Abb. 1. Hückelsches Energieschema des Naphtalins ($n = 10$)

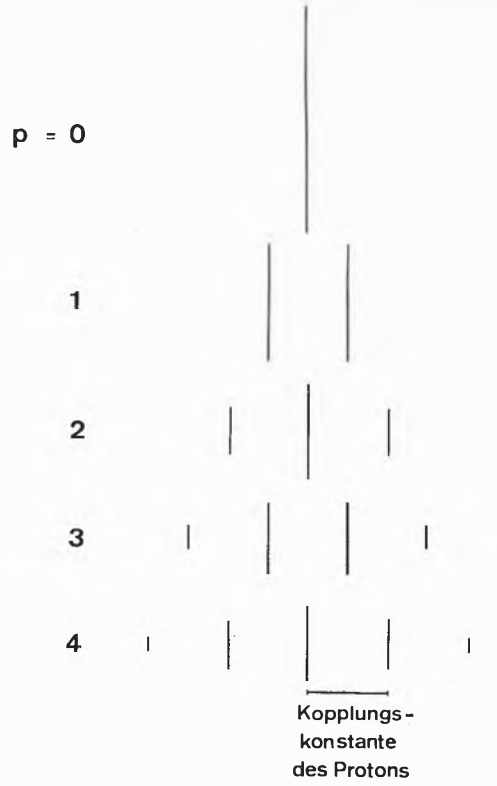


Abb. 2. Aufspaltung eines ESR-Signals durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit p äquivalenten Protonen

(vgl. Abb. 1). In einem neutralen System werden die $\frac{n}{2}$ bindenden MOs mit n π-Elektronen besetzt, jedes MO mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins. Das System enthält somit ausschließlich gepaarte Elektronen. Um daraus ein Radikal mit einem ungepaarten Elektron zu erhalten, muß die Elektronenzahl um 1 erhöht oder um 1 erniedrigt werden. Das *Radikal-Anion* entsteht, indem ein zusätzliches Elektron in das *tiefste antibindende MO* (ψ_a) aufgenommen wird. Das Radikal-Kation bildet sich dagegen, wenn ein Elektron dem *höchsten bindenden MO* (ψ_b) entzogen wird, so daß im selben MO ein ungepaartes Elektron übrigbleibt.

Die ESR-Spektroskopie hat nun gegenüber anderen spektroskopischen Methoden einen enormen Vorteil. Sie vermittelt das *Abbild eines einzelnen MOs* ψ_j. Dieses MO ist dasjenige, welches im betreffenden Radikal-Ion durch das ungepaarte Elektron besetzt wird: das tiefste antibindende MO ψ_a im Radikal-Anion oder das höchste bindende MO ψ_b im Radikal-Kation.

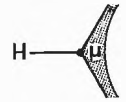
Die Rolle der «Spione», welche uns die Informationen über das MO des ungepaarten Elektrons liefern, wird von den magnetischen Kernen des Radikal-Ions gespielt. In einem aromatischen Radikal-Ion sind dies vor allem die *Ringprotonen*, d.h. die Kerne der Wasserstoffatome, welche direkt an die Kohlenstoffzentren des π-Elektronensystems gebunden sind.

Die Wechselwirkung zwischen den Ringprotonen und dem ungepaarten Elektron führt zur Aufspaltung des ESR-Absorptionssignals, wodurch die charakteristischen *Hyperfeinstrukturen* der Spektren zustande kommen.

In einem Radikal-Ion geben p äquivalente Protonen zu $p+1$ äquidistanten Hyperfeinlinien Anlaß (vgl. Abbildung 2). Die Intensitätsverteilung gehorcht dem Binomialgesetz. Beispielsweise werden für ein Paar äquivalenter Ringprotonen drei Linien, für einen Satz von vier äquivalenten Ringprotonen deren fünf beobachtet. Die relativen Intensitäten verhalten sich wie 1 : 2 : 1 bzw. wie 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Enthält ein Radikal-Ion k Sätze äquivalenter Ringprotonen und bestehen diese Sätze aus p_1, $p_2 \ldots p_k$ solcher Protonen, so ergibt sich die Gesamtzahl der Linien als das Produkt von k Faktoren (p_1+1) $(p_2+1) \ldots (p_k+1)$. Der Abstand zweier zusammengehöriger, aufeinander folgender Linien wird als die *Kopplungskonstante* des Protons bezeichnet.

Ein Ringproton hat die Wirkung des ungepaarten Elektrons um so stärker zu spüren, je häufiger sich dieses Elektron am benachbarten Kohlenstoffzentrum μ aufhält. Dies kommt in einer einfachen linearen Beziehung zum Ausdruck.

$$a_\mu \propto c_{j\mu}^2$$



Die Kopplungskonstante a_μ eines Ringprotons am Zentrum μ ist proportional dem Quadrat jenes LCAO-*Koeffizienten $c_{j\mu}$, der für das betreffende Zentrum μ und das MO ψ_j des ungepaarten Elektrons steht* ($j = a$ im Radikal-Anion bzw. b im Radikal-Kation).

Der experimentelle Wert a_μ ist ein Maß für die Wechselwirkung des Ringprotons am Zentrum μ mit dem ungepaarten Elektron. Die theoretische Größe $c^2_{j\mu}$ entspricht der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Zentrum μ.

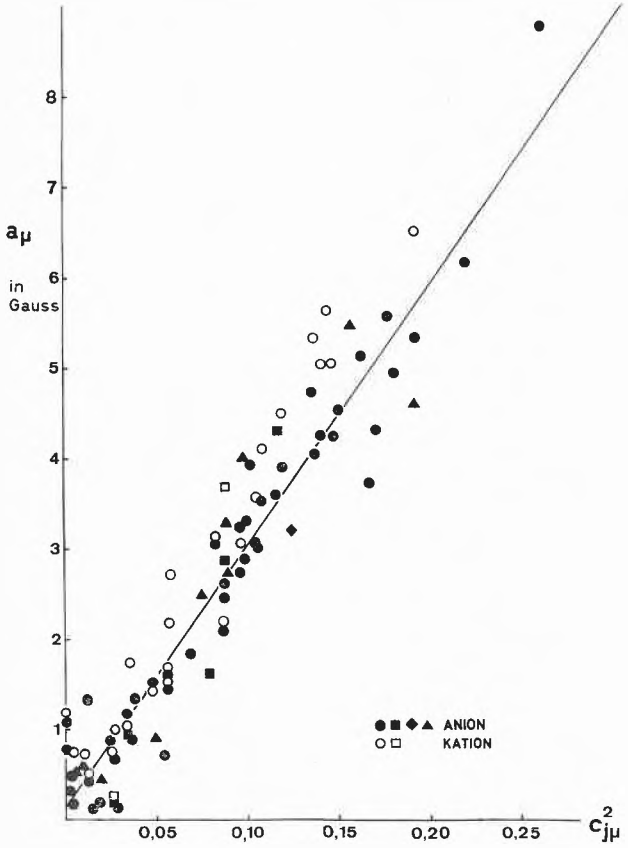


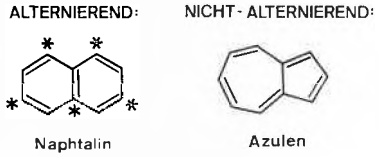
Abb. 3. Regression von Kopplungskonstanten a_μ auf den zugehörigen Hückelschen Größen $c^2_{j\mu}$. Radikal-Ionen von

○ ● peri- und kata-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen
□ ■ Biphenylen und Binaphtylen
◆ Cyclooctatetraen
▲ Diphenyl, Terphenyl und Stilben

Trägt man für eine Anzahl Radikal-Ionen aromatischer Kohlenwasserstoffe die Kopplungskonstanten a_μ der Ringprotonen gegen die zugehörigen Quadrate von $c_{j\mu}$ auf (Abb. 3), so erkennt man, daß die Proportionalitätsbeziehung gut erfüllt ist. Diese Beziehung bildet eine Brücke zwischen der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen und den π-Elektronenmodellen. Sie hat eine Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment ermöglicht, welche für die beiden Partner außerordentlich fruchtbar ist. Einerseits erlaubt es die ESR-Spektroskopie, die Voraussagen der π-Elektronenmodelle zu prüfen und somit den Wert solcher stark vereinfachter Modelle zu beurteilen. Andererseits sind die π-Elektronenmodelle unentbehrlich, um das Zustandekommen der ESR-Spektren zu verstehen und ihre Hyperfeinstruktur richtig zu deuten. Anhand einer kleinen Auswahl von ESR-Resultaten möchte ich Ihnen nun einen Begriff davon geben, wie sich die Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment auf diesem Gebiet abspielt.

Alternierende und nicht-alternierende Systeme

Im Rahmen der π-Elektronenmodelle teilen wir die Systeme in alternierende und nicht-alternierende ein. Als alternierend werden Systeme bezeichnet, deren Zentren sich in zwei Sätze – einen besternten und einen unbesternten – einordnen lassen, und zwar auf solche Weise, daß keine Bindungen zwischen den Zentren des gleichen Satzes bestehen. Entsprechend dieser Definition sind rein benzenoide Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin alternierend, während das isomere Azulen, welches ungeradzahlige Ringe enthält, zu den nicht-alternierenden Systemen zählt.



In alternierenden Systemen sind je zwei MOs, ein bindendes und ein antibindendes, durch die sogenannten «*pairing*»-*Eigenschaften* verknüpft. Derartige zwei MOs liegen symmetrisch zur nichtbindenden Energie (vgl. Abb. 1, in der das Energie-Schema des Naphtalins abgebildet ist). Ihre LCAO-Koeffizienten sind an den besternten Zentren gleich, während sie sich an den unbesternten Zentren nur im Vorzeichen unterscheiden. Die Quadrate der entsprechenden Koeffizienten haben somit für die beiden MOs an allen Zentren den gleichen Wert. In nicht-alternierenden Systemen dagegen, deren MOs keine «pairing»-Eigenschaften aufweisen, fehlen solche Beziehungen.

Zu den MOs eines alternierenden Systems, die durch die «pairing»-Eigenschaften verbunden sind, gehören insbesondere das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b. Für die Quadrate der Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$ der MOs ψ_a bzw. ψ_b in einem alternierenden System findet man deshalb die Gleichung

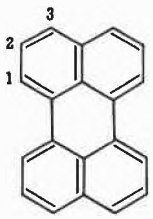
$$c^2_{a\mu} = c^2_{b\mu},$$

während für entsprechende Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$ in einem nicht-alternierenden System diese Gleichung keine Geltung besitzt.

ψ_a und ψ_b werden aber gerade mit jenen MOs ψ_j identifiziert, welche im Radikal-Anion bzw. im Radikal-Kation durch das ungepaarte Elektron besetzt sind. *Das Modell sagt daher für das Radikal-Anion und das Radikal-Kation desselben alternierenden (nicht-alternierenden) Kohlenwasserstoffes gleiche (verschiedene) Kopplungskonstanten a_μ der Ringprotonen voraus.*

Die theoretischen Voraussagen wurden durch das Experiment glänzend bestätigt.

Als das Beispiel eines alternierenden Kohlenwasserstoffes, der sowohl in das Radikal-Anion als auch in das Radikal-Kation leicht übergeführt werden kann, wählen wir das *Perylen*.



Perylen

Das tiefste antibindende und das höchste bindende MO des Perylens, ψ_a bzw. ψ_b, sind in Abb. 4 schematisch dargestellt. Leere und ausgefüllte Kreise beziehen sich auf verschiedene Vorzeichen der LCAO-Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$. Die Radien der Kreise sind den Beträgen $c_{a\mu}$ bzw. $c_{b\mu}$ proportional. Die Kreisflächen, welche die Quadrate $c^2_{a\mu}$ bzw. $c^2_{b\mu}$ symbolisieren, sind erwartungsgemäß für ψ_a und ψ_b an allen einander entsprechenden Zentren μ gleich groß.

Gleich oder beinahe gleich groß sind auch die Kopplungskonstanten a_μ für die drei Sätze von je vier äqui-

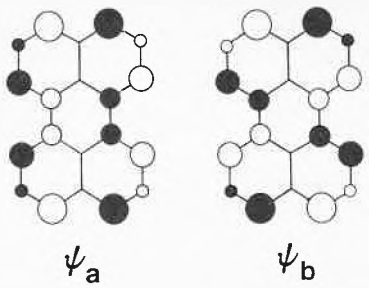


Abb. 4. Das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b des Perylens (schematische Darstellung; siehe Text)

valenten Ringprotonen im Radikal-Anion und im Radikal-Kation des Perylens*:

Radikal-Anion: $a_1 = 3{,}08$; $a_2 = 0{,}46$ und $a_3 = 3{,}53$ Gauß;
Radikal-Kation: $a_1 = 3{,}10$; $a_2 = 0{,}46$ und $a_3 = 4{,}10$ Gauß.

Die Summen aller Kopplungskonstanten $\sum_\mu a_\mu = 4a_1 + 4a_2 + 4a_3$ betragen 28,28 bzw. 30,64 Gauß.

Die Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten kommen in der Ähnlichkeit der ESR-Spektren der beiden Radikal-Ionen zum Ausdruck (vgl. Abb. 5). Die Gesamtbreiten der Spektren, die man als die Abstände zwischen den äußersten Linien definiert, und welche mit den eben erwähnten Summen $\sum_\mu a_\mu$ identisch sind, unterscheiden sich nur wenig voneinander.

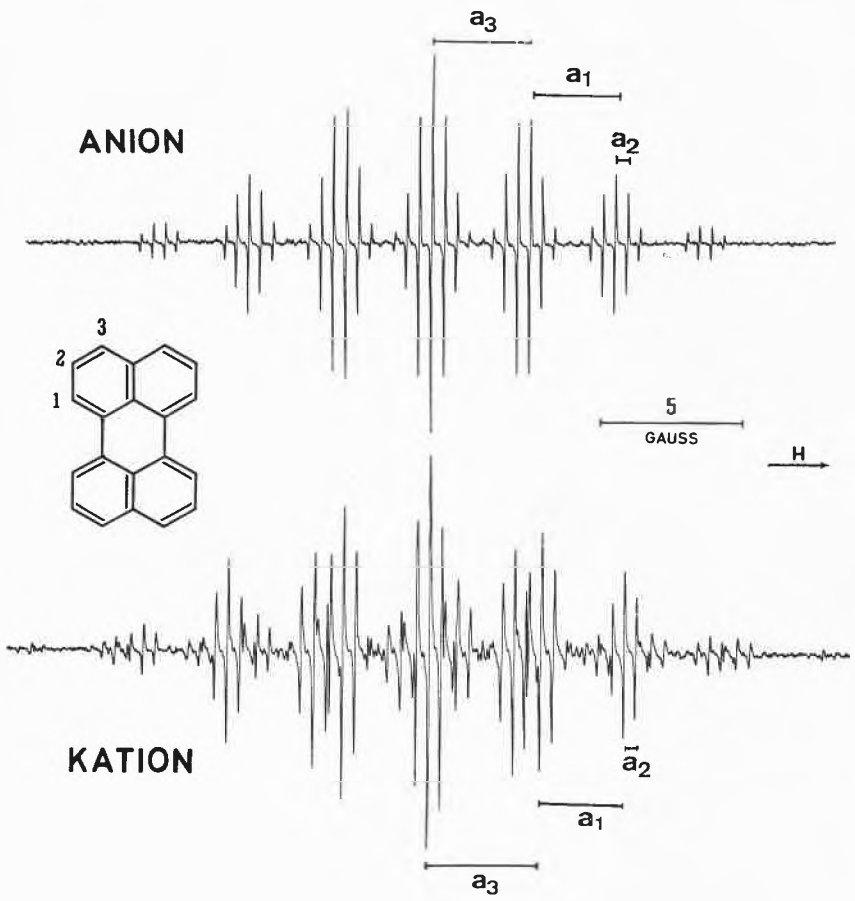
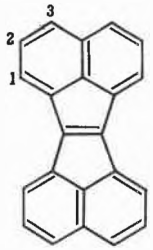


Abb. 5. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Perylens. Oben: Radikal-Anion; unten: Radikal-Kation

* Die drei Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen geben zu Hyperfeinschemata mit gleicher Intensitätsverteilung Anlaß (1:4:6:4:1; vgl. Abb. 2). Die Zuordnung der drei Kopplungskonstanten zu diesen Sätzen konnte daher nicht auf Grund des ESR-Spektrums vorgenommen werden. Sie beruht auf der ausgezeichneten Korrelation zwischen den experimentellen Werten a_μ und den theoretischen Größen $c^2_{j\mu}$ (vgl. Abb. 3).

Ersetzen wir nun den mittleren Sechsring des Perylens durch zwei Fünfringe, so ergibt sich das *Acenapht*[1,2-*a*]*acenaphtylen*, einer der wenigen nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe, aus dem sich sowohl das Radikal-Anion als auch das Radikal-Kation erhalten läßt.



Acenapht[1,2-a]acenaphtylen

Eine analoge schematische Darstellung der MOs ψ_a und ψ_b des Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylens (Abb. 6) veranschaulicht die großen Unterschiede in den Quadraten der entsprechenden Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$. In ψ_a hält sich das Elektron vorwiegend an den äußeren protonentragenden Zentren auf; die Quadrate $c^2_{a\mu}$ sind daher an solchen Zentren groß. In ψ_b dagegen bevorzugt das Elektron die inneren, sogenannten «blinden» Zentren, so daß die Quadrate $c^2_{b\mu}$ an den äußeren protonentragenden Zentren klein sind.

Die theoretischen Größen spiegeln sich in den experimentellen Daten wider. Die Kopplungskonstanten für

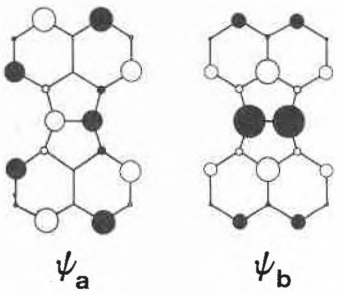


Abb. 6. Das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b des Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylens (schematische Darstellung; siehe Text)

die drei Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen* sind im Radikal-Anion des Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylens um den Faktor zwei bis vier größer als im zugehörigen Radikal-Kation:

Radikal-Anion: $a_1 = 3{,}30$; $a_2 = 0{,}71$ und $a_3 = 3{,}35$ Gauß;
Radikal-Kation: $a_1 = 1{,}00$; $a_2 = 0{,}24$ und $a_3 = 1{,}76$ Gauß.

Die Summation $\sum_\mu a_\mu = 4a_1 + 4a_2 + 4a_3$ liefert hier die Beträge 29,44 bzw. 12,00 Gauß.

Dementsprechend ist das Spektrum des Radikal-Anions fast dreimal so breit wie jenes des Radikal-Kations (vgl. Abb. 7). Die unterschiedlichen Spektren der beiden Radikal-Ionen stehen in krassem Gegensatz zu den ähnlichen Spektren der Radikal-Ionen eines alternierenden Kohlenwasserstoffes.

* Siehe Fußnote auf vorhergehender Seite.

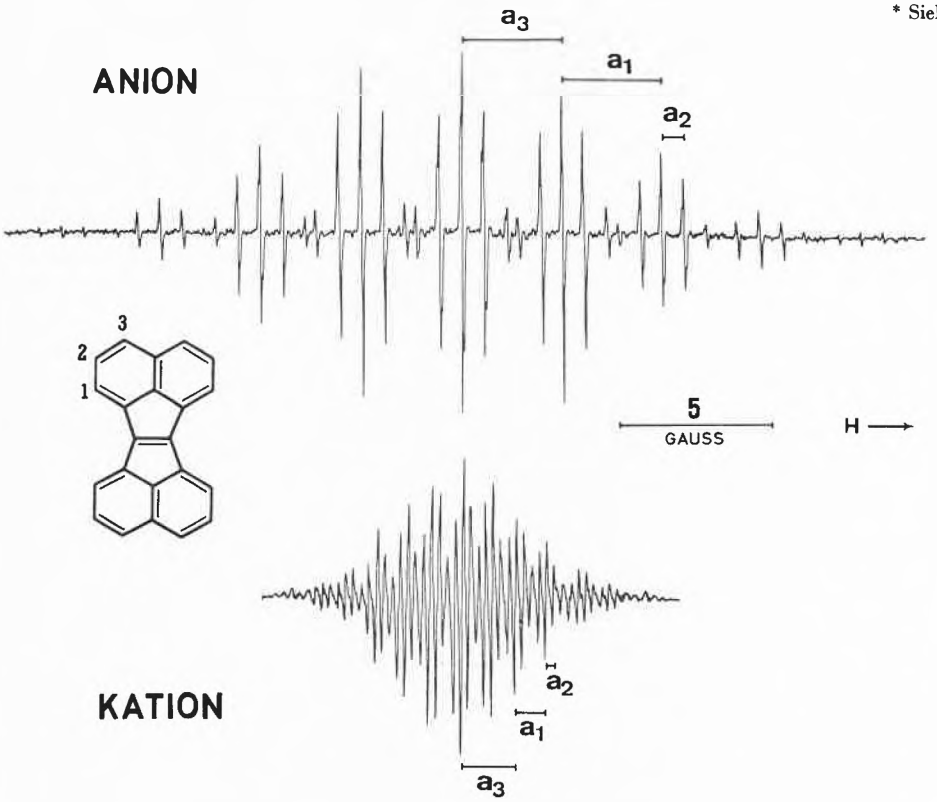


Abb. 7. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylens. Oben: Radikal-Anion; unten: Radikal-Kation

Tabelle 2. Gesamtbreiten der ESR-Spektren von Radikal-Ionen einiger Kohlenwasserstoffe

Radikal-Ion von	Gesamtbreiten Kation	Anion	Quotient
alternierend:			
Anthracen	30,82	27,68	1,11
Tetracen	31,12	27,80	1,12
Pentacen	31,36	27,80	1,13
Pyren	30,48	27,52	1,09
Perylen	30,64	28,28	1,08
Coronen	18,36	17,64	1,04
nicht-alternierend:			
Acepleiadylen	32,04	20,49	1,56
Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylen	12,00	29,44	0,41

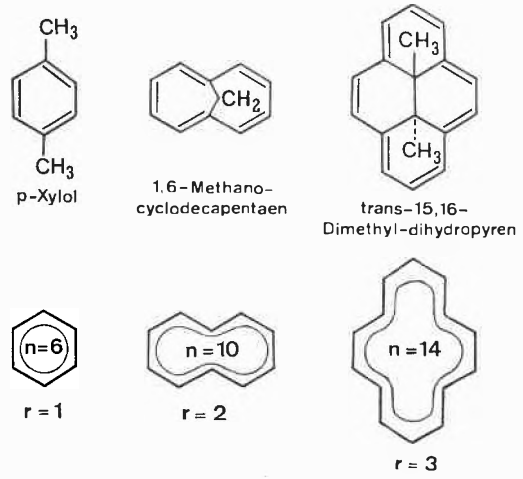
In Tabelle 2 sind die Gesamtbreiten $\sum_{\mu} a_{\mu}$ für die Radikal-Ionen einiger Kohlenwasserstoffe angegeben. Wie dies am Beispiel des Perylens gezeigt wurde, bedingen die «pairing»-Eigenschaften, daß für alternierende Verbindung der Quotient Gesamtbreite (Radikal-Kation) durch Gesamtbreite (Radikal-Anion) beinahe konstant ist und nur wenig von 1,00 abweicht.

Bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen dagegen, wo die «pairing»-Eigenschaften fehlen, variiert ein solcher Quotient von Fall zu Fall. Für das Acenapht[1,2-*a*]acenaphtylen, dessen Radikal-Anion zu einem breiteren ESR-Spektrum Anlaß gibt als das Radikal-Kation, beträgt er 0,41.

Soviel über alternierende und nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe. Nun wollen wir uns einer Spezialklasse von π-Elektronensystemen zuwenden, nämlich Systemen, deren sämtliche Zentren einen geschlossenen *Perimeter* bilden. Als Modellverbindungen für solche Perimeter-Systeme kommen monocyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sogenannte *Annulene*, in Frage.

Substituierte Perimeter

Das *p-Xylol* sowie die beiden alkylüberbrückten Annulene, das *1,6-Methano-cyclodecapentaen* und das *trans-15,16-Dimethyl-dihydropyren*, lassen sich als substituierte Perimeter behandeln. Die Anzahl der π-Elektronen in diesen Kohlenwasserstoffen beträgt 6, 10 und 14. Sie gehorcht somit der *Hückelschen Regel*, welche für einen stabilen Perimeter $n = 4r + 2$ π-Elektronen fordert (r ist eine ganze Zahl, gleich 1, 2 und 3 für $n = 6$, 10 und 14).



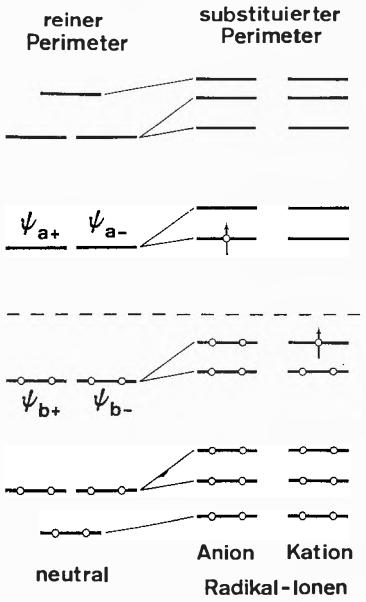


Abb. 8. Hückelsches Energieschema des zehngliedrigen Perimeters ($r = 2$; $n = 10$)

Die Hückelsche Regel folgt aus dem charakteristischen Energieschema eines Perimeters (Abb. 8): Sein tiefstliegendes MO ist einfach; die nächstfolgenden MOs dagegen weisen eine zweifache Entartung auf. Auch die tiefsten antibindenden und die höchsten bindenden MOs sind *zweifach entartet*, d.h. sie haben paarweise die gleiche Energie. Hier werden sie aus Symmetriegründen als ψ_{a+} und ψ_{a-} bzw. als ψ_{b+} und ψ_{b-} klassifiziert. Dabei bedeutet «Plus» *symmetrisch* und «Minus» *antisymmetrisch* bezüglich einer Ebene, welche durch zwei gegenüberliegende Zentren des Perimeters geht und senkrecht auf der Perimeter-Ebene steht. Eine Alkylsubstitution hebt die Entartung auf. Die relative Energie der MOs im substituierten Perimeter entscheidet über ihre Besetzung in den entsprechenden Radikal-Ionen. Im Radikal-Anion beispielsweise besetzt das ungepaarte Elektron jenes der beiden ursprünglich entarteten MOs, ψ_{a+} oder ψ_{a-}, das nun infolge der Substitution die tiefere Energie aufweist. *Die ESR-Spektren der Radikal-Anionen alkylsubstituierter Annulene sollen uns deshalb über die relative Energie von ψ_{a+} und ψ_{a-} in diesen Verbindungen Auskunft geben.* Ferner soll uns eine solche Auskunft ermöglichen, unsere Vorstellungen über *die Art und Richtung des Substituenteneffektes* zu prüfen.

Für das Ausmaß einer induktiven Störung, welche die Perimeter-MOs durch die Substitution erleiden, sind die Quadrate der Koeffizienten an den substituierten Zen-

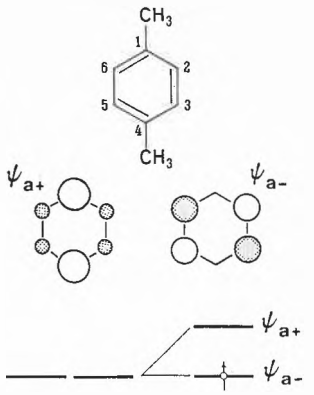


Abb. 9. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des sechsgliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Aufspaltung dieser MOs im 1,4-dialkylsubstituierten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

tren σ ausschlaggebend. Aus der schematischen Darstellung der MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des sechsgliedrigen Perimeters (Abb. 9) leitet man deshalb ab, daß im *p*-Xylol das symmetrische MO ψ_{a+} stark gestört wird, während das antisymmetrische MO ψ_{a-} unbeeinflußt bleibt ($c^2_{a+,\sigma}$ groß; $c^2_{a-,\sigma} = 0$; $\sigma = 1$ und 4). Üben nun die beiden Methylsubstituenten einen elektronenabstoßenden induktiven Effekt auf das π-Elektronensystem des Perimeters aus, so wirkt die Störung destabilisierend, und so kommt ψ_{a+} über ψ_{a-} zu liegen. Im Radikal-Anion des *p*-Xylols sollte dann das ungepaarte Elektron das MO ψ_{a-} besetzen. Man gelangt zur gleichen Aussage durch die folgende Überlegung: Der elektronenabstoßende Effekt der Methylgruppen wirkt sich dahin aus, daß das ungepaarte Elektron die substituierten Zentren $\sigma = 1$ und 4 meidet. Als das kleinere Übel würde es jenes der beiden MOs bevorzugen, in dem es sich weniger häufig an den betreffenden Zentren aufzuhalten braucht. Es müßte deshalb ψ_{a-} – und nicht ψ_{a+} – besetzen.

Das experimentelle Kriterium ist hier der Betrag der Kopplungskonstante a_2 für die vier äquivalenten Ringprotonen an den unsubstituierten Zentren $\mu = 2$, 3, 5 und 6. Es ist aus den MO-Schemata leicht ersichtlich, daß dieser Betrag bei der Besetzung von ψ_{a-} viel größer sein sollte als bei der Besetzung von ψ_{a+} ($c^2_{a+,\mu} < c^2_{a-,\mu}$).

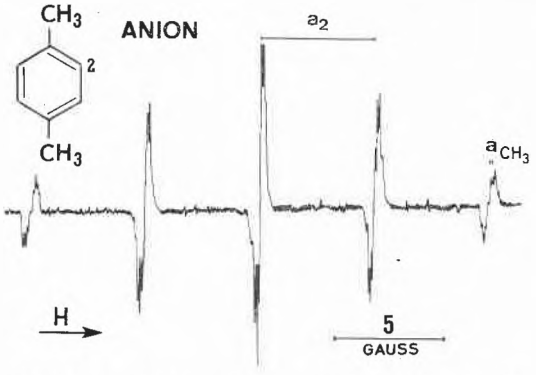


Abb. 10. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des *p*-Xylols

Die vier äquivalenten Ringprotonen im Radikal-Anion des *p*-Xylols geben zu fünf äquidistanten Linien Anlaß (vgl. Abb. 10). Das Intensitätsverhältnis ist 1:4:6:4:1. Der relativ große Linienabstand stimmt ausgezeichnet mit dem Betrag überein, welcher für die Kopplungskonstante a_2 dieser Ringprotonen zu erwarten ist, wenn das ungepaarte Elektron das antisymmetrische MO ψ_{a-} besetzt.

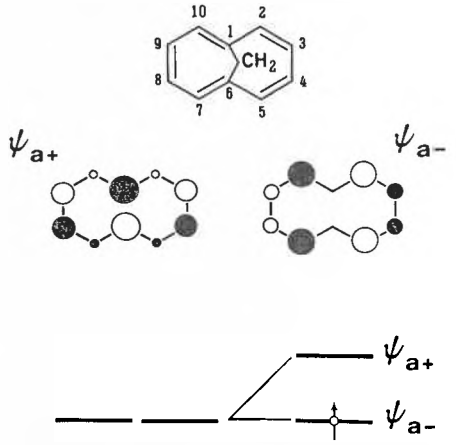


Abb. 11. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des zehngliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Aufspaltung dieser MOs im 1,6-alkylüberbrückten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

Analoge Überlegungen lassen sich auch für das 1,6-Methano-cyclodecapentaen, ein alkylüberbrücktes [10]-Annulen anstellen. Vergleicht man die Quadrate der LCAO-Koeffizienten an den überbrückten Zentren σ des zehngliedrigen Perimeters (Abb. 11), so findet man, daß auch in diesem Falle das symmetrische MO ψ_{a+} stark beeinträchtigt wird, während das antisymmetrische MO ψ_{a-} keine Störung erleidet ($c_{a+,\sigma}$ groß; $c_{a-,\sigma} = 0$; $\sigma = 1$ und 6). Eine elektronenabstoßende Methylenbrücke müßte deshalb durch ihren destabilisierenden Effekt bewirken, daß im Radikal-Anion des 1,6-Methano-cyclodecapentaens das ungepaarte Elektron das tiefer liegende MO ψ_{a-} besetzt. Aus den MO-Schemata geht hervor, daß bei der Besetzung von ψ_{a-} die Kopplungskonstante a_2 der vier äquivalenten Ringprotonen an den Zentren $\mu' = 2$, 5, 7 und 10 größer sein sollte als die Konstante a_3 der Protonen an den Zentren $\mu'' = 3$, 4, 8 und 9 ($c^2_{a-,\mu'} > c^2_{a-,\mu''}$). Das Gegenteil wäre bei der Besetzung von ψ_{a+}, d.h. für eine elektronenanziehende Brücke der Fall ($c^2_{a+,\mu'} < c^2_{a+,\mu''}$).

Die Kopplungskonstanten für die beiden Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen im Radikal-Anion des 1,6-Methano-cyclodecapentaens sind in ihrem Betrag recht unterschiedlich (vgl. Abb. 12). Ihre Zuordnung ergibt sich aus dem Ersatz der Ringprotonen des einen Satzes durch Deuteronen: die größere der beiden Kopplungskonstanten gehört den Protonen an den Zentren $\mu' = 2$, 5, 7 und 10 (a_2) und die kleinere den Protonen an den Zentren $\mu'' = 3$, 4, 8 und 9 (a_3). Das ungepaarte

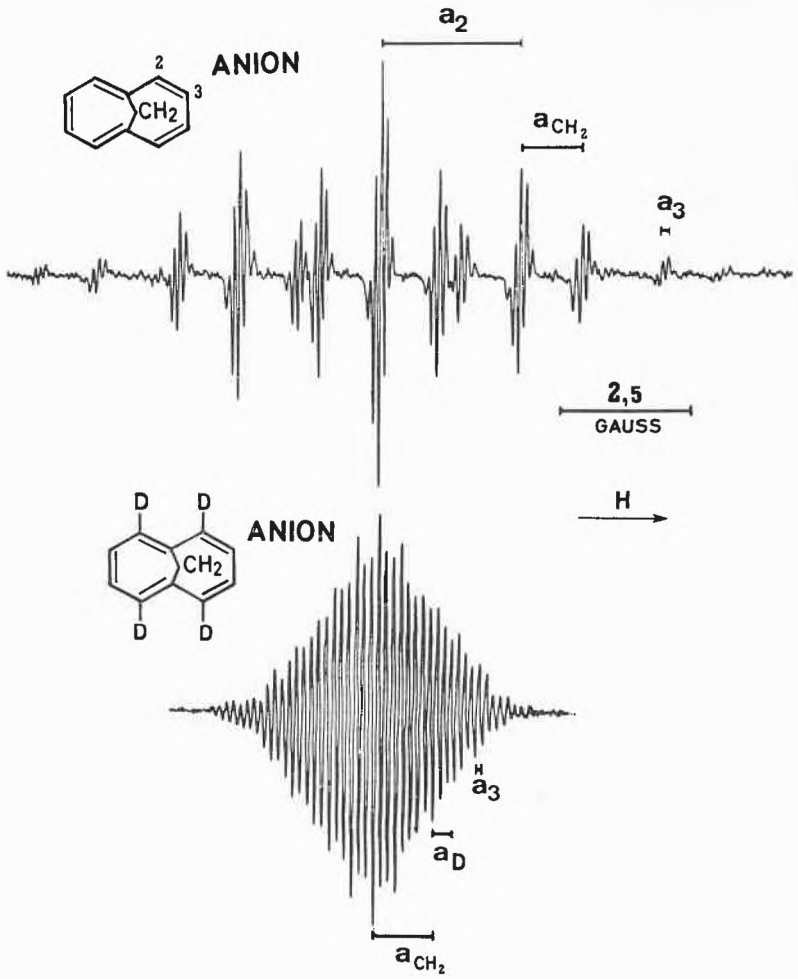


Abb. 12. ESR-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (oben) und seines 2,5,7,10-Tetradeuteroderivats (unten)

Elektron besetzt somit das antisymmetrische MO ψ_{a-} im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß Alkyl-

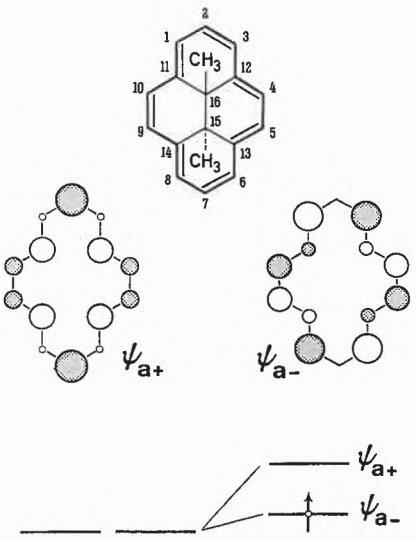


Abb. 13. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des vierzehngliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Die zu erwartende Aufspaltung dieser MOs im 11,12,13,14-alkylüberbrückten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

substituenten – zu denen auch die Methylenbrücke im 1,6-Methano-cyclodecapentaen zählt – einen elektronenabstoßenden induktiven Effekt haben.

Schwieriger zu deuten sind die ESR-Resultate für das Radikal-Anion des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens, eines alkylüberbrückten [14]Annulens. Ein Vergleich der Koeffizienten-Quadrate an den überbrückten Zentren σ des vierzehngliedrigen Perimeters (Abb. 13) läßt darauf schließen, daß auch hier das symmetrische MO ψ_{a+} stärker destabilisiert sein sollte als das antisymmetrische MO ψ_{a-} ($c^2_{a+,\sigma} > c^2_{a-,\sigma}$; $\sigma = 11$, 12, 13 und 14). Im Radikal-Anion des 15,16-Dimethyl-dihydropyrens müßte daher das ungepaarte Elektron ebenfalls das MO ψ_{a-} besetzen.

Das ESR-Spektrum dieses Radikal-Anions (Abb. 14) zeigt eine Gliederung in drei Liniengruppen mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1. Zu einer solchen Gliederung geben zwei äquivalente Protonen Anlaß, deren Kopplungskonstante bedeutend größer ist als die Konstanten aller anderen Kerne. Bei den zwei Protonen kann es sich aber einzig um die beiden äquivalenten Ringprotonen an den Zentren 2 und 7 handeln.

Diese Tatsache allein genügt, um die Entscheidung eindeutig zugunsten der Besetzung von ψ_{a+} zu treffen.

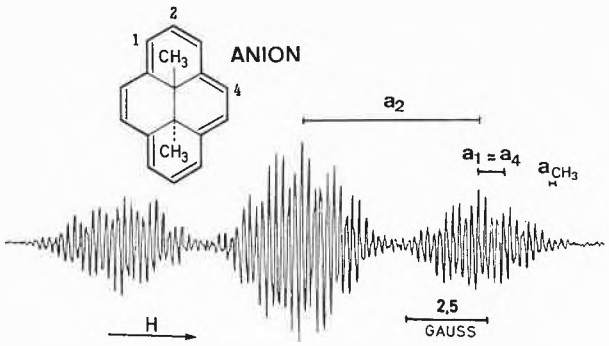


Abb. 14. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

Die Quadrate $c^2_{a+,\mu}$ der Koeffizienten an den zwei protonentragenden Zentren $\mu = 2$ und 7 sind nämlich sehr groß, während ψ_{a-} gerade dort eine Knotenebene aufweist, so daß die entsprechenden Quadrate $c^2_{a-,\mu} = 0$ sind (vgl. Abb. 13).

Die Annahme, daß der Effekt der zentralen Alkylbrücke im *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren vorwiegend induktiv und elektronenabstoßend ist, führt somit zu einem Widerspruch mit dem Experiment. Um Übereinstimmung zu erreichen, muß man noch andere Substituenteneffekte in Erwägung ziehen. Auf solche Effekte, die hier – angesichts der besonderen sterischen Verhältnisse (Abb. 15) – eine wichtige Rolle spielen dürfen, kann ich nicht in dieser Vorlesung eingehen.

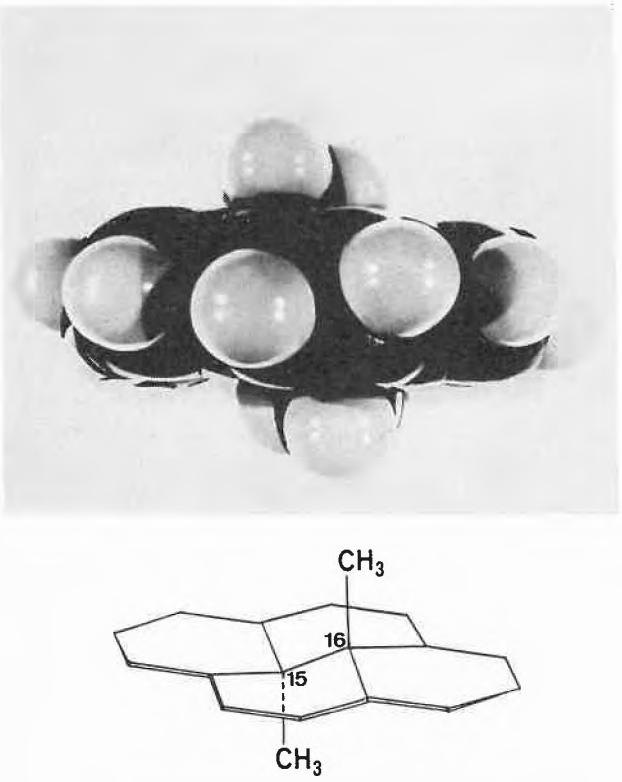
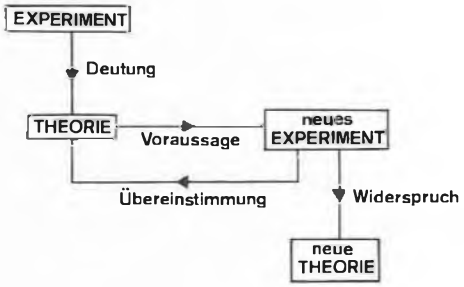


Abb. 15. Kalotten- und Dreiding-Modelle des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

Die mannigfaltigen Wechselbeziehungen zwischen den π-Elektronenmodellen und der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen sind ein typisches Beispiel für die *Zusammenarbeit von Theorie und Experiment.* Die Theorie entsteht, um den experimentellen Befund zu *deuten.* Es wird von ihr verlangt, daß sie unbekannte Meßresultate *voraussagen* kann. Dadurch dient die Theorie der *Planung* von Experimenten, welche ihrerseits der *Prüfstein* der Theorie sind. Steht die Theorie mit einem neuen Experiment in *Widerspruch,* so muß sie *revidiert* werden.



Der Wandel der Theorie im Laufe der Zeit kann den Experimentator dazu verleiten, daß er die Arbeit des Theoretikers nicht allzu ernst nimmt und ihre Bedeutung nur gering einschätzt. Dem Theoretiker andererseits mag die Experimentierkunst lediglich als ein Mittel zur Bestätigung seiner «genialen» Intuition erscheinen – ein Mittel, das an den Geist wenig Anforderungen stellt und dazu recht kostspielig ist. Auf die Frage, welcher der beiden Standpunkte eher den Tatsachen gerecht wird, hat die Geschichte der Naturwissenschaften längst die Antwort gegeben. Theoretiker und Experimentatoren sind so stark aufeinander angewiesen, daß die naturwissenschaftliche Forschung nicht gedeihen kann, ohne daß Theorie und Experiment in gleichem Maße gepflegt und ihr Zusammenwirken sinnvoll gefördert wird.

Literatur

A. CARRINGTON, Electron spin resonance spectra of aromatic radicals and radical-ions, *Quart. Rev.* (London) *17* (1963) 67.

F. GERSON, *Hochauflösende* ESR-*Spektroskopie dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen,* Verlag Chemie, Weinheim 1967.

A. CARRINGTON, F. DRAVNIEKS und M. C. R. SYMONS, Electron spin resonance studies of univalent aromatic hydrocarbon ions, *J. Chem. Soc.* (London) *1959*, 947.

F. GERSON und J. HEINZER, Das Fehlen der «pairing»-Eigenschaften in den MOs nicht-alternierender Systeme und seine Auswirkung auf die ESR-Spektren ihrer Radikal-Ionen, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 7.

J. R. BOLTON und A. CARRINGTON, The electron spin resonance spectra of the toluene, *p*-xylene and *m*-xylene anions, *Molecular Physics 4* (1961) 497.

F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL und E. VOGEL, Die ESR-Spektren der Radikal-Anionen 1,6-überbrückter Cyclodecapentaene, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1494.

F. GERSON, E. HEILBRONNER und V. BOEKELHEIDE, Die ESR-Spektren der Radikal-Ionen des trans-15,16-Dimethyl-dihydropyrens und seines Semichinons, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1123.

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

Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid

Summary

(The influence of chloride- and bromide ions on the formation and the crystal growth of silver iodide).

Chloride- and bromide ions were found to have a strong effect on the formation and the crystal growth of silver iodide. Suspensions of AgJ with an excess of iodide were prepared in gelatin solution with and without additional chloride and bromide. The physical ripening of the silver iodide was measured by nephelometry. Under the given experimental conditions, the absence of chloride and/or bromide results in a nearly complete inhibition of crystal growth. In the presence of small concentrations of these ions during the formation the silver iodide quickly grows to form well developed crystal plates. The actual state of growth after (about) forty minutes of ripening at 77 °C is shown by electron micrographs. The influence of chloride and bromide ions on silver iodide described here is of interest for controlling the precipitation phase of high-speed silverbromidejodide in photographic emulsions.

1. Einleitung

Die Entstehung von *Silberchlorid* in wäßriger Lösung und der sich anschließende Wachstumsprozeß (Ostwald-Reifung) werden in Gegenwart von Gelatine in charakteristischer Weise beeinflußt. Der Zusammenhang läßt sich mit Hilfe nephelometrischer Untersuchungen studieren. Dabei wird die Trübungsänderung der Silberchloridsuspension nach beendeter Fällung unter exakt festgelegten Arbeitsbedingungen verfolgt und die Trübung in Abhängigkeit von der Reifdauer graphisch aufgezeichnet. Der Trübungsverlauf gibt Aufschluß über die Reifeigenschaften der verwendeten Gelatine.

Zur Vervollständigung der Gelatinecharakterisierung ist es notwendig, die Reifabhängigkeit nicht nur für eine, sondern gleichzeitig für *mehrere* Gelatinekonzentrationen zu untersuchen. Zu diesem Zwecke ist die Ausdehnung des Prüfbereiches von 0,5 bis 10% Gelatine und von 1 bis 32 Minuten Reifdauer empfohlen worden. Diese Erweiterung des ursprünglichen Trübungstestes von A. STEIGMANN hat sich in der Folge gut bewährt[1, 2].

Die Erfahrung lehrt, daß die Verschiedenheit im Verhalten von Photogelatinen weniger auf Unterschieden des kollagenähnlichen Proteins (Grundgelatine) beruht, als vielmehr auf der Anwesenheit emulsionstechnisch wichtiger Begleitsubstanzen, wie z. B. Schwefelsensibilisatoren und Hemmkörper[3].

[1] H. AMMANN-BRASS, *Kolloid-Z. 110* (1948) 105–25 und 161–75.
[2] H. AMMANN-BRASS, *Sci. & Ind. Phot.* [2] *19* (1948) 401–18.
[3] J. POURADIER, in C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *The Theory of the Photographic Process*, 3rd Edition (1966) S. 60.

Die Mehrzahl der Methoden zur Gelatinecharakterisierung beschränkt sich daher im wesentlichen auf die Untersuchung der Wirkung dieser Begleitstoffe.

In der Fachliteratur findet sich eine Reihe von Vorschlägen, welche der Ausführung des sogenannten Trübungstestes Silber*bromid*- bzw. Silber*bromidjodid*-Suspensionen an Stelle von Silberchlorid zugrunde legen[4,5,6].

2. Der Silberjodid-Trübungstest

Der versuchsweise Austausch des Silberchlorides durch *Silberjodid* in meinem Laboratorium führte zu völlig überraschenden Ergebnissen. Statt der üblicherweise verwendeten Natrium-Cadmiumchlorid-Lösung gelangte eine solche von Kaliumjodid (mit äquivalenter Halogenidkonzentration) zur Anwendung.

Die mit dem neuen System erhaltenen Trübungsdiagramme haben ein völlig verändertes Aussehen. Wenn einerseits diese Tatsache auch den Erwartungen entsprach, so verwirrten andererseits im Anfang die völlig zusammenhanglos erscheinenden Trübungscharakteristiken.

Es fiel auf, daß ähnliche Gelatinetypen zum Teil völlig unähnliche Trübungsdiagramme, und daß unähnliche Gelatinetypen bisweilen ähnliche Trübungsdiagramme ergaben. Ein solches Verhalten ließ sich nur damit erklären, daß die charakteristischen Unterschiede in den Kurvenbildern beim Silberjodid-Test weder durch die Art und Menge der die Gelatine begleitenden Schwefelsensibilisatoren und Hemmkörper, noch durch die Verschiedenheit der Grundgelatine verursacht werden, wie dies bei AgCl-Suspensionen der Fall ist. Die beobachteten Unterschiede wiesen also auf die Mitwirkung einer weiteren Begleitsubstanz der Gelatine hin, welche bisher auf die Trübungsmessung überhaupt keinen oder nur einen geringfügigen Einfluß ausgeübt hatte.

Den erwähnten Silberjodid-Prüfemulsionen liegen folgende Versuchsbedingungen zugrunde.

[AgJ]	=	0,013 *n*
[$J^-_{\text{Überschuß}}$]	=	0,034 *n*
[Gelatine]	=	0,5 ... 10% G/V (variiert)
Reifdauer	=	1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten
Temperatur	=	77 °C

[4] V. V. JONES, *Z. wiss. Phot. 50*, I (1955) 138–50.
[5] A. STEIGMANN, *Sci. & Ind. Phot.* [2] *35* (1964) 154.
[6] *Berichte der Internationalen Arbeitsgemeinschaft* (IAG) *zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen.* Unveröffentlichte Arbeiten (1965–1967).

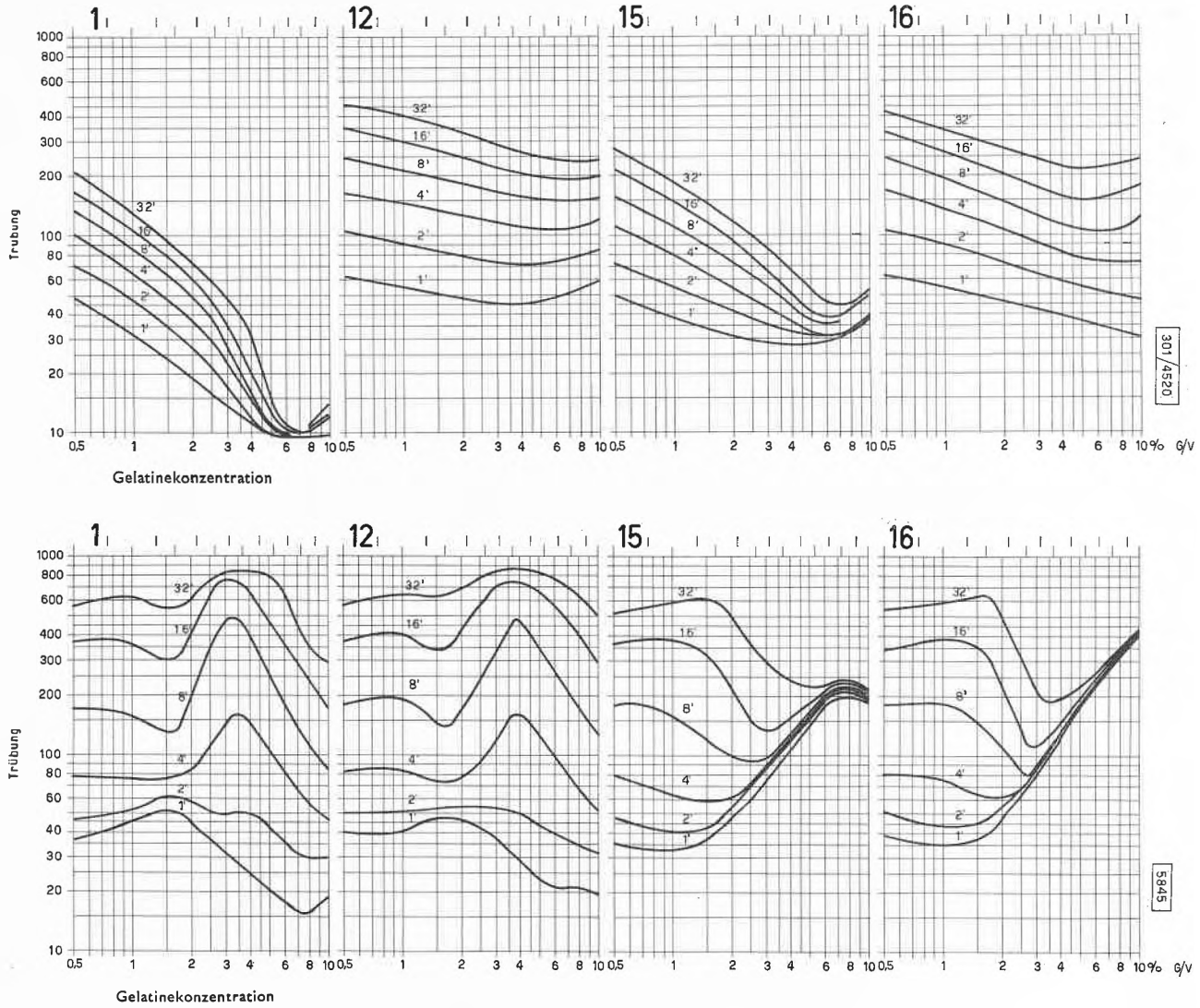


Abb. 1. Silberchlorid- und Silberjodid-Trübungstest

Obere Reihe: Silberchlorid(standard)test
Untere Reihe: Silberjodidtest

Gelatinen:				*Chloridgehalt**
Nr. 1:	DGF	5294	(IAG)	0,69%
Nr. 12:	PB	2	(IAG)	0,51%
Nr. 15:	St	2766	(IAG)	0,04%
Nr. 16:	St	2768	(IAG)	0,02%

* Ausgedrückt in NaCl bezogen auf Gelatine.

Die Fällung des Silberjodids erfolgt durch raschen Einguß des Silbernitrates (Konzentration 0,1 *n*) in die Wasser-Gelatine-Kaliumjodid-Lösung. Die Arbeitstechnik stimmt in allen Punkten mit der AgCl-Standardmethode des Verfassers überein[1,2].

Abb. 1 gibt die Trübungsdiagramme von vier Gelatinemustern* wieder, die sowohl mit dem Silber*chlorid*test des Verfassers (Standardausführung), als auch mit dem parallel hierzu ausgeführten Silber*jodid*test erhalten wurden.

* Die untersuchten Gelatinemuster verdanken wir der Internationalen Arbeitsgemeinschaft (IAG) zum Studium von Photogelatinen.

Die Gelatinemuster Nr. 1 und Nr. 15 besitzen ein extrem hohes Hemmvermögen. Nr. 12 und Nr. 16 sind verhältnismäßig wenig gehemmt.

Die obere Reihe der Abbildung (Silberchlorid-Trübungstest) kennzeichnet das Reifverhalten der untersuchten Gelatinen. Die untere Reihe zeigt die Trübungsdiagramme derselben Gelatinemuster, jedoch mit Silberjodid statt Silberchlorid. Das Ergebnis ist überraschend. Nr. 1 und Nr. 15 lassen entsprechend ihrem Reifcharakter ein ähnliches Kurvenbild erwarten. Dies trifft jedoch keineswegs zu. In der unteren Abbildungsreihe zeigen Nr. 1 und Nr. 12 eine große Ähnlichkeit der Trübungs-

diagramme, ohne daß der Gelatinetypus der beiden Muster auch nur annähernd derselbe wäre. Dagegen zeigen Nr. 15 und Nr. 16, trotz der enormen Verschiedenheit in den Reifeigenschaften, Kurvenbilder des gleichen Typus.

Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß die *Trübungscharakteristik der unteren Abbildungsreihe weitgehend durch den Chloridgehalt der Gelatine bestimmt* wird.

Die Muster Nr. 1 und Nr. 12 weisen größenordnungsmäßig denselben Chloridgehalt auf (je etwa 0,6%), ebenso Nr. 15 und Nr. 16 (je etwa 0,03%).

Durch Entsalzen der Gelatinen einerseits oder durch entsprechenden Natriumchlorid-Zusatz zu ursprünglich salzarmen Gelatinen andererseits wird obenstehende Interpretation der Trübungsbeeinflussung bestätigt.

3. Nephelometrischer Nachweis des Einflusses von Natriumchlorid auf die Bildung und das Kornwachstum von Silberjodid

Die Abhängigkeit der Fällung und des Kornwachstums von Silberjodid vom *Natriumchlorid*gehalt der Gelatine gelangt in Abb. 2 zur Darstellung.

Acht Silberjodid-Emulsionsansätze mit

$$[AgJ] = 0{,}013\ n$$
$$[J^-_{\text{Überschuß}}] = 0{,}034\ n$$
$$\text{und } [\text{Gelatine}] = 5{,}3\%$$

wurden mit *verschiedenen NaCl-Zusätzen* gefällt und physikalisch gereift. Als Gelatine diente in allen Fällen das praktisch chloridfreie Muster St 2768 (IAG), mit unveränderter Konzentration von 5,3% G/V. Die Trübung wurde nach 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten gemessen und in Abhängigkeit von der zugesetzten Natriumchloridmenge graphisch aufgetragen.

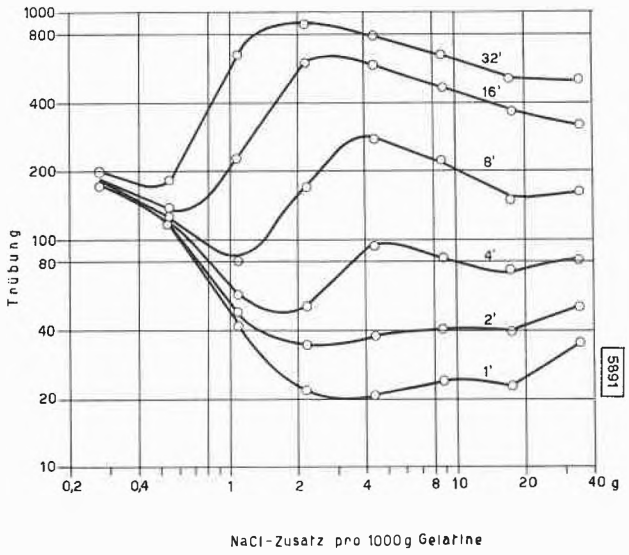


Abb. 2. Einfluß des Natriumchloridgehaltes der Gelatine auf die Fällung und das Kornwachstum von Silberjodid

Ein fast identisches Kurvenbild wie in Abb. 2 wird mit aequivalenten Mengen von *Kaliumbromid* an Stelle von Natriumchlorid erhalten.

Die beobachtete Wirkung auf die Fällung und physikalische Reifung von Silberjodid durch geringe Mengen von Natriumchlorid bzw. Kaliumbromid ist technologisch von grundsätzlicher Bedeutung für die Herstellung von Silberbromidjodidemulsionen hoher Empfindlichkeit. Bei diesen übernimmt das *Kaliumbromid* die wichtige Rolle der Fällungsbeeinflussung.

4. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Natriumchlorideinflusses auf das Kristallwachstum von Silberjodid

Um den beschriebenen NaCl-Effekt bei der Gelatineuntersuchung mit Silberjodid-Suspensionen zu veranschaulichen, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Mit derselben, praktisch NaCl-freien Gelatine St 2768 (IAG) wurden zwei Silberjodid-Emulsionsansätze A und B ausgeführt. Die beiden Emulsionen unterscheiden sich ausschließlich im Natriumchloridgehalt. Rezept A ist *ohne* NaCl-Zusatz, Rezept B dagegen *mit* einem sehr kleinen NaCl-Zusatz vorgesehen.

Die *Zusammensetzung* der beiden Vergleichsansätze geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

	Rezept A		Rezept B	
	Gew./Vol.	Millimol	Gew./Vol.	Millimol
I. H_2O demin.	780 ml		779 ml	
Gelatine	53 g		53 g	
1,0 *n* NaCl	–	0	1,3 ml	1,3
1,0 *n* KJ	47,2 ml	47,2	47,2 ml	47,2
Vol. I∼	867 ml		867 ml	
II. H_2O demin.	120 ml		120 ml	
1,0 *n* $AgNO_3$	13,3 ml	13,3	13,3 ml	13,3
Vol. II∼	133 ml		133 ml	
Gesamtvolumen	1000 ml		1000 ml	

Den beiden Ansätzen A und B sind nachstehende Merkmale gemeinsam:

Endkonzentration

$$[AgJ] = 0{,}013\ n$$
$$[J^-_{\text{Überschuß}}] = 0{,}034\ n$$
$$[\text{Gelatine}] = 5{,}3\%\ \text{G/V}$$

Dagegen beträgt die NaCl-Zusatz-Endkonzentration:

	Rezept A	*Rezept B*
[NaCl]	0	0,0013 *n*

Der gewählte NaCl-Zusatz in Emulsion B entspricht einem Chloridgehalt der Gelatine von 0,15%.

G. RUSSELL[7] gibt den NaCl-Gehalt in Photogelatinen mit 0,15 bis 1,2% an. Es sind jedoch manche Fälle be-

[7] G. RUSSELL, *J. Photogr. Sci. 15* (1967) 157.

kannt, in welchen dieser Konzentrationsbereich unter- bzw. überschritten wird. Der Verlauf der physikalischen Reifung wird durch Nephelometrie verfolgt. Abb. 3 orientiert über den unerwartet großen Einfluß des Natriumchlorides auf die Kornbildung und das Kornwachstum.

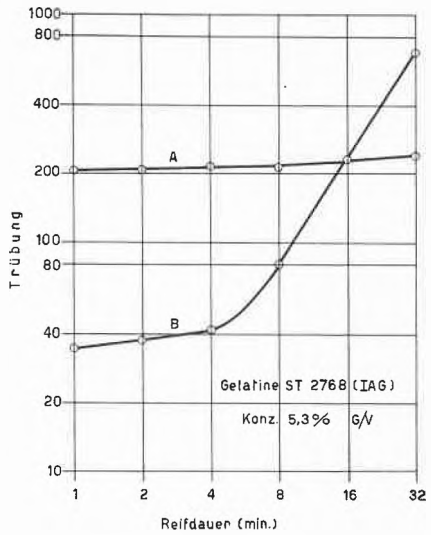


Abb. 3. Trübungsänderung während der physikalischen Reifung der Emulsionen A und B

Das Diagramm läßt voraussehen, daß die nach beendeter Reifung vorliegenden Silberjodid-Körner in Emulsion A und in Emulsion B sich in charakteristischer Weise unterscheiden müssen. Es zeigt, daß Emulsion A (ohne NaCl-Zusatz) von 1 bis 32 Minuten einen kaum merklichen Trübungsanstieg aufweist. Das bedeutet, daß die physikalische Reifung in diesem Falle fast vollständig unterbunden ist.

Emulsion B weist kurz nach der Fällung ein kleineres Silberjodid-Korn auf als Emulsion A. Emulsion B ist jedoch im Gegensatz zu Emulsion A stark wachstumsfähig. Die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum zwischen der vierten und zweiunddreißigsten Reifminute.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der beiden Emulsionen A und B nach mehr als 32 Minuten Reifdauer bestätigte die Erwartungen in vollem Umfang.

Abb. 4 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Körner von Emulsion A (ohne NaCl-Zusatz), welche auf Grund des Trübungsdiagramms nach beendeter Fällung in der physikalischen Reifung behindert sind. Die Körner dieser Emulsion neigen offenbar zur Agglomeration. Der Durchmesser der größten, überwiegend unscharf begrenzten und rundlich erscheinenden Silberjodid-Kristalle beträgt um 0,1 μ.

Abb. 5 entspricht der Versuchsemulsion B. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel sind die Kristallflächen hier scharf begrenzt. Die Tafelform herrscht vor. Die Silberjodid-Kristalle sind das Ergebnis eines sich rasch vollziehenden Wachstumsprozesses, wie er auf Grund der Trübungskurve B in Abb. 3 vorauszusehen ist. Der

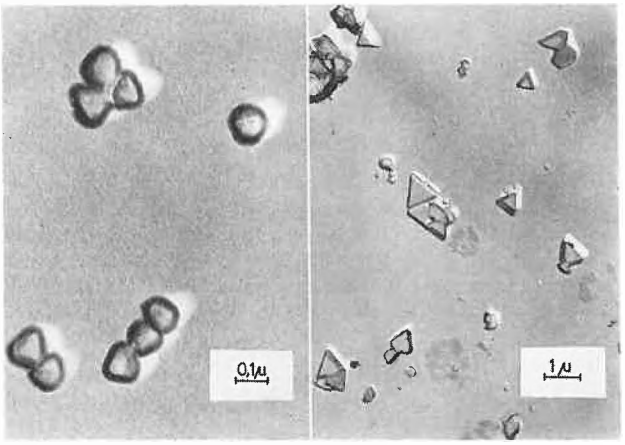


Abb. 4. Emulsion A Abb. 5. Emulsion B

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Emulsionen nach etwa 40 Minuten Reifdauer

Durchmesser der größten Kristalle in Emulsion B beträgt rund 1 μ.

Der Vergleich der Silberjodid-Körner aus den Emulsionen A und B veranschaulicht das unerwartete Ausmaß des Chlorideinflusses auf die Silberjodidbildung und -reifung.

Die Resultate sind um so überraschender, als das Verhältnis der Jodidionen- zur Chloridionen-Konzentration in der Emulsion B vor Fällbeginn 36,5 : 1 und nach beendeter Fällung immer noch 26 : 1 beträgt.

Das für die Silberchloridbildung erforderliche Löslichkeitsprodukt ($1{,}1 \cdot 10^{-10}$) wird unter den gewählten Versuchsbedingungen bei weitem nicht erreicht. Außerdem unterscheiden sich die Löslichkeitsprodukte für Silberjodid und für Silberchlorid um den Faktor 10^6!

Silberhalogenid	Löslichkeitsprodukt[8] (Raumtemperatur)
AgCl	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
AgJ	$1 \cdot 10^{-16}$

Die Resultate der obenstehenden Untersuchungen erbringen den Beweis, daß sich sowohl die Bildung, als auch das Kristallwachstum von Silberjodid in einer photographischen Emulsion durch Änderung der Chlorid- bzw. der Bromidkonzentration in der Entstehungsphase innerhalb weiter Grenzen steuern läßt.

Herrn Prof. Dr. E. Schumacher, Forschungs-Direktor der Ciba-Photochemie AG, spreche ich den besten Dank aus für das Entgegenkommen, die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Silberjodidemulsionen in den Laboratorien in Marly (Fribourg) ausführen zu lassen.

Von Hans Ammann-Brass

Laboratorium für photographisch-chemische Technologie, Fribourg/Schweiz

[8] I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd Edition (1952) S. 58.

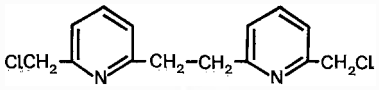
Makrozyklen mit 2,6-überbrückten Pyridinringen*

Summary

Cyclisation of 1,2-di-(6′-chloromethyl-2′-pyridyl)-ethane by means of sodium and tetraphenylethylene in tetrahydrofurane led to 2,6-bridged pyridinophanes. The macrocyclic [2.2.2.2]-(2,6)pyridinophane and [2.2.2.2.2.2] (2,6)pyridinophane were isolated in pure state. The structure of these new heterocyclic ring systems was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

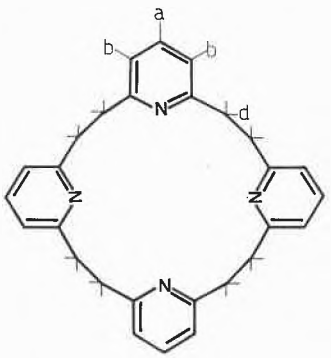
Im Jahre 1957 haben BIEMANN *et al.* das im natürlichen Moschus vorkommende Muscopyridin[1] als erstes 2,6-überbrücktes Pyridinderivat in einer vielstufigen Synthese aufgebaut. In der Folgezeit sind neben diesem Verbindungstypus der [10] (2,6) Pyridinophane nur zwei Ringsysteme mit einer solchen Überbrückung bekannt geworden: [2.2] (2,6) Pyridinophan[2] und 1,10-Dithia-8-aza[2.2] metacyclophan[3].

Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger Ringsysteme[4] für die Reihe der [2.2. ...]-(2,6) Pyridinophane interessiert. In Anlehnung an unsere Arbeiten über große Ringe der [2.2....] Metacyclophan[5]-, [2.2....] (3,5) Pyridinophan[6]- und [2.2....] (2,7) Phenanthrenophanreihe[7] wurde die Wurtzreaktion mit 1,2-Di-(6′-chlormethyl-2′-pyridyl)-äthan (I) näher untersucht. Beim Arbeiten nach der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN[8] resultiert ein Reaktionsgemisch, welches nach der massenspektrometrischen Analyse neben offenkettigen Polymeren höhere ringförmige Verbindungen enthält. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt an einer Aloxsäule (Akt. II, neutral) durch Eluieren mit Benzol/Hexan (1 : 1) von Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan befreit. Mit Methylenchlorid/Methanol (99 : 1) als Eluiermittel kann hierauf eine Fraktion isoliert werden, welche hauptsächlich aus [2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2] (2,6) Pyridinophan besteht.



I

Die Reindarstellung der zwei Makrozyklen gelingt durch präparative Schicht- oder Säulenchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Methanol 9 : 1), anschließende Hochvakuumsublimation und Kristallisation aus Hexan. Beide Verbindungen fallen bei der Sublimation in Form farbloser Kristalle an. Die erreichten Ausbeuten lassen erwarten, daß sich das massenspektrometrisch nachgewiesene Oktamere nur in sehr kleiner Menge (< 1%) gebildet hat (Hexameres 2,1%, Tetrameres 4,2%).



[2.2.2.2] (2,6) Pyridinophan

Sehr ausgeprägt zeigt sich bei den [2.2. ...] (2,6)-Pyridinophanen die in der Metacyclophanreihe erst beim Übergang zum Oktameren auffallend hervortretende Gesetzmäßigkeit[5a], daß die Schmelzpunkte der geradzahligen Reihe mit zunehmender Ringgröße abnehmen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Schmelzpunkte der geradzahligen [2.2. ...] (2,6)-Pyridinophane und [2.2. ...] Metacyclophane in Abhängigkeit von der Anzahl aromatischer Untereinheiten (*n*)

n	Pyridinophan	Metacyclophan
2	256–258° *	134–135°
4	205–206°	132–133°
6	160–161°	128–129°
8		100–102°

* Vgl. Zit. [2]

Die Strukturen der neuen Ringsysteme werden durch Elementaranalyse, NMR-Spektrum und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

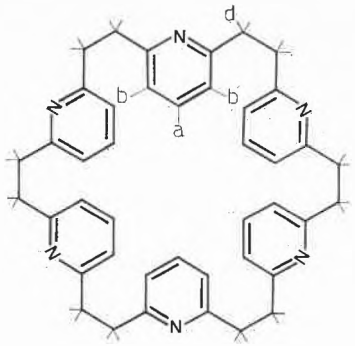
Tabelle 2. Protonenresonanzsignale von [2.2. ...] (2,6) Pyridinophanen; Spektren aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p.p.m.)

	H_a*	H_b*	H_d**
[2.2.2.2]-	7.27	6.75	3.01
[2.2.2.2.2.2]-	7.14	6.64	3.09

* Schwerpunkte der Resonanzlinien
** Singlett
H_a und H_b bilden bei beiden Ringsystemen ein A_2B-Spektrum.

* Eingegangen am 20. Juni 1968.

[1] H. SCHINZ, L. RUZICKA, U. GEYER und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta 29* (1946) 1524; K. BIEMANN, G. BÜCHI und B. H. WALKER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5558.
[2] W. BAKER *et al.*, *J. Chem. Soc. 1958*, 3594.
[3] F. VÖGTLE, *Tetrahedron Letters 1968*, 3623.
[4] R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2123.
[5a] K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1978.
[5b] W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia 22* (1968) 142.
[6] W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia 21* (1967) 509, *22* (1968) 139.
[7] W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia 22* (1968) 248.
[8] *Chem. Ber. 90* (1957) 543.



[2.2.2.2.2.2] (2,6) Pyridinophan

Die NMR-Spektren (vgl. Tabelle 2) der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich. Wie erwartet erhält man für die aromatisch gebundenen Protonen (*a*,*b*) ein Spektrum vom A_2B-Typus. Die aliphatisch gebundenen *d*-Protonen erscheinen als scharfes Singlett. Diesen Protonen muß also eine beträchtliche Beweglichkeit zugeschrieben werden (Drehbarkeit der C—C-Bindung).

Eine einwandfreie massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung war gewährleistet, da beide Ringsysteme einen intensiven Molekel-Ionenpik (*m*/e 420 und 630) bilden. Der für die Metacyclophane vorgeschlagene Fragmentierungsmechanismus[5a] hat auch in der [2.2....]-(2,6) Pyridinophanreihe seine Gültigkeit. Besonders im Massenspektrum des Hexameren treten die Fragment-Ionen deutlich in Dreiergruppen mit den Massenzahlen M-$(92+n\cdot105)$, M-$(106+n\cdot105)$ und M-$(120+n\cdot105)$ hervor. Die Pike des weniger häufigen Zerfalls mit den Massenzahlen $92+n\cdot105$, $106+n\cdot105$ und $120+n\cdot105$ sind weniger intensiv, aber noch deutlich wahrnehmbar. Über die Darstellung von N-Oxiden der 2,6-Pyridinophane und Folgereaktionen werden wir in einer nächsten Publikation berichten.

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

W. Jenny und H. Holzrichter

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung, und
Institut für organische Chemie der Universität Bern

Beitrag zur oxydativen Spaltung zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure*

Summary

The oxidation of cyclic mono-olefins with nitric acid at temperatures from 60–90 °C with and without a vanadium catalyst has been investigated. On the basis of the isolates intermediate products and the oxidation of corresponding model substances, a reaction mechanism is proposed. In simultaneous steps 1-nitro-2-nitroso-cyclohexane and 1-nitro-2-nitrito-cyclohexane are formed as intermediates and oxidized further to adipic acid and by-products. Only the oxidative degradation of 1-nitro-2-nitrito-cyclohexane to adipic acid is catalyzed by vanadate ions. The rise in selectivity by addition of vanadate ions was in the case of cyclohexene 2.46, cyclooctene 1.43 and cyclododecene 1.22.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf substituierte Alicyclen werden die entsprechenden Dicarbonsäuren erhalten. So ergibt z. B. Cyclohexanon[1] oder Cyclohexandiol[2] als Hauptprodukt Adipinsäure, wobei im letzteren Fall die Anwesenheit eines Vanadiumkatalysators erforderlich ist (Tabelle 1). In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxydation von Cyclohexen mit Salpetersäure näher untersucht**. Aufgrund isolierter Zwischenprodukte und Oxydation entsprechender Modellverbindungen ergab sich dabei der in Abb. 1 postulierte Reaktionsmechanismus.

Es zeigte sich, daß für den vorliegenden Abbau die Anwesenheit von Stickoxiden notwendig ist. Durch deren Anlagerung an die Doppelbindung entstehen primäre Nitrokörper. Diese entsprechen den Verbindungen, die Levy[3] bei der Einwirkung von trockenen Stickoxiden auf Olefine gefunden hatte, nämlich 1-Nitro-2-nitritocyclohexen (VI) und 1-Nitro-2-nitrosocyclohexan (VII). Da diese Substanzen immer eine Nitrogruppe enthalten,

Tabelle 1. Zusammensetzung des Dicarbonsäureanteils bei der Oxydation verschiedener Cyclohexanderivate

Salpetersäure 60%ig; Temperatur 75 °C; Molverhältnis Salpetersäure/Edukt 11:1; Katalysator Ammoniummetavanadat in Mol-%, bezogen auf das Edukt

Edukt	Katalysator Mol-%	Dicarbonsäure (Mol-%) C_2	C_4	C_5	C_6
Cyclohexen	–	33	22	17	28
	1,7	–	10	20	70
Cyclohexanol	–	3	4	6	87
	1,7	–	2	6	92
Cyclohexandiol-1,2 *(trans)*	–	51	43	6	–
	1,7	–	5	10	85
Cyclohexandiol-1,2 *(cis)*	–	60	35	5	–
	1,7	–	2	3	95
1-Nitro-2-nitroso-cyclohexan	–	8	11	15	66
	1,7	–	30	10	60
1-Nitro-2-nitrito-cyclohexan	1,7	–	12	15	73
2-Nitrocyclohexanon	–	86	14	–	–

* Eingegangen am 20. Juni 1968.

** Vgl. auch W. Lindenmann, Diss. ETH, 1968.

[1] W. J. van Asselt *et al.*, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 82* (1963) 51.

[2] G. Gut, R. v. Falkenstein und A. Guyer, *Chimia 19* (1965) 581.

[3] N. Levy *et al.*, *J. Chem. Soc. 1949* 2627.

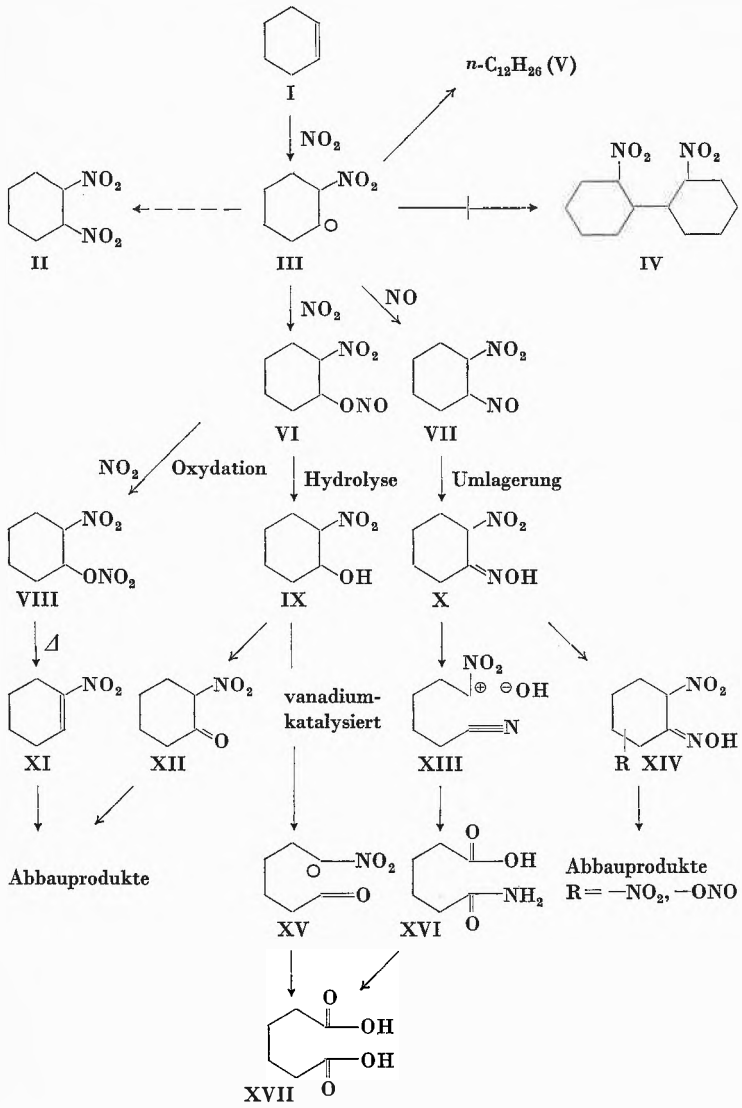


Abb. 1. Reaktionsmechanismus für die Salpetersäureoxydation von zyklischen Olefinen (Cyclohexen)

darf angenommen werden, daß primär Stickstoffdioxid angelagert wird. In wässeriger Lösung, z. B. in Salpetersäure, erfolgt Abbau dieser Verbindungen. Wie aus dem vorgeschlagenen Mechanismus ersichtlich ist, verläuft die Oxydation über zwei verschiedene Wege, wobei derjenige über die 1-Nitro-2-nitroso-Verbindung (VII) durch Vanadium nicht katalysiert wird (Tabelle 1) und vermutlich in Analogie zu α-Oximinketonen[4] über eine Beckmannsche Spaltung führt. Hingegen darf aufgrund des von LITTLER[5] über die Vanadiumkatalyse aufgestellten Mechanismus angenommen werden, daß die Spaltung des α-Nitroalkohols (IX) in Konkurrenz zu dessen Oxydation zum α-Nitroketon (XII) beschleunigt wird. Dies führt in Anwesenheit von Vanadationen zu einer höheren Adipinsäureausbeute. Das Nitroketon (XII) kann als eine Zwischenstufe zur Bildung der ebenfalls isolierten niederen Dicarbonsäuren betrachtet werden. Als weitere Produkte werden sekundär gebildete Nitro-Verbindungen, vornehmlich α-Nitronitrat (VIII), gefunden. Diese bilden das sogenannte Oxydationsöl, eine gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen stabil ist.

Im Schema sind noch einige weitere Möglichkeiten enthalten, die kurz diskutiert werden sollen. Die 1,2-Dinitroverbindung (II), die LEVY[3] bei der Behandlung von Olefinen mit Stickoxiden isolieren konnte, wurde nicht gefunden, ebensowenig das von GRUNDMANN *et al.*[6] bei der Nitrierung von Cyclohexan isolierte 1,1'-Dinitro-biscyclohexan noch die entsprechende 2,2'-disubstituierte Verbindung (IV), entstanden durch Rekombination des α-Nitroradikals (III). Hingegen konnten auf gaschromatographischem Weg Spuren eines Kohlenwasserstoffes [*n*-Dodecan (V)] nachgewiesen werden.

Eine Untersuchung des Einflusses der Reaktionsvariablen auf die Ausbeute ergab, daß die Zusammensetzung der Dicarbonsäurefraktion von der Konzentration der Salpetersäure annähernd unabhängig ist, deren totaler Anteil aber bei niedrigen Säurekonzentrationen stark zugunsten der Nitrokörper zurückgeht (Abb. 2). Der Einfluß des Molverhältnisses von Salpetersäure zu Cyclohexen kann ab einem Wert von 11 : 1 vernachlässigt werden. Die Zusammensetzung des Dicarbonsäureanteiles bleibt aber wiederum über den ganzen Bereich konstant und bei kleineren Verhältnissen entsteht ebenfalls vermehrt Oxydationsöl (Abb. 3).

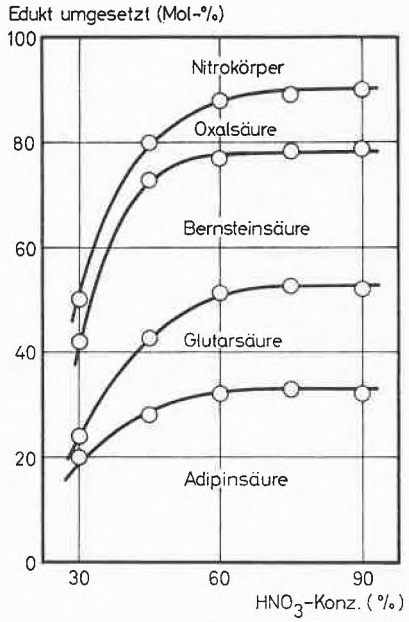


Abb. 2. Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Zusammensetzung der Produkte bei der Oxydation von Cyclohexen ohne Katalysator

Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11 : 1
Temperatur = 75 °C

[4] A. F. FERRIS, *J. Org. Chem. 25* (1960) 12.
[5] J. S. LITTLER *et al.*, *J. Chem. Soc. 1959* 1299, 3014, 4046; *1960* 2761; *1961* 630.
[6] C. GRUNDMANN *et al.*, *Angew. Chem. 62* (1950) 556.

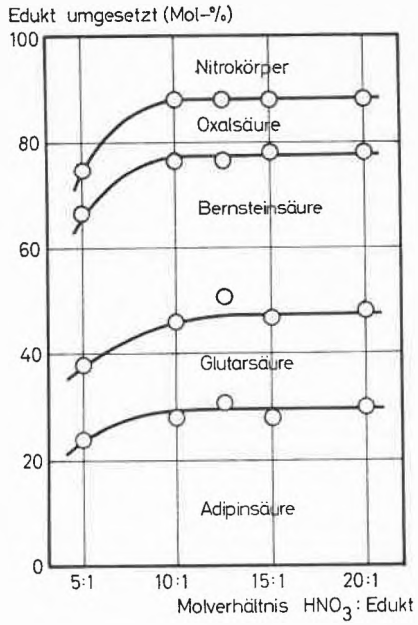


Abb. 3. Einfluß des Molverhältnisses auf die Zusammensetzung der Produkte bei der Oxydation von Cyclohexen ohne Katalysator
Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C

Pro Mol Olefin werden ungefähr 4 Mol Salpetersäure verbraucht, wie eine acidimetrische Untersuchung ergab. Dieser Verbrauch ist unabhängig von der Säurekonzentration und Temperatur. Bei Säurekonzentrationen unter 30% wird der Abbau der Nitronitrosoverbindung (VII) in Frage gestellt. Dies erklärt, warum bei kleinen Molverhältnissen und niedrigen Salpetersäurekonzentrationen vermehrt Oxydationsöl, in diesen Fällen vornehmlich Nitro-nitroso-cyclohexan, gebildet wird, steht doch nicht mehr genügend Salpetersäure zum Weiterabbau dieses Zwischenproduktes zur Verfügung.

Die Reaktionsdauer und die Temperatur (zwischen 60 und 90°C) zeigen keinen signifikanten Einfluß auf den Verlauf der Oxydation, falls kein Katalysator verwendet wird. Bei Anwesenheit eines Vanadiumkatalysators läßt sich ein Ausbeutemaximum für 60%ige Salpetersäure feststellen (Tabelle 2). Ein Verlust an Produkt infolge Totaloxydation konnte nicht beobachtet werden, da die gebildeten Säuren gegenüber Salpetersäure stabil sind[7].

Tabelle 2. Optimale Reaktionsbedingungen bei der Oxydation von Cyclohexen mit Salpetersäure

	ohne Katalysator	mit Katalysator
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt	11 : 1	11 : 1
Temperatur (°C)	60–90	75–90
Salpetersäurekonzentration (%)	60–90	60
Katalysatorkonzentration (Mol-%) bezogen auf Edukt	–	1,7

[7] G. Gut, R. v. Falkenstein und A. Guyer, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 481.

Die Katalysatormenge erreicht bei einer Konzentration von 0,15 Mol-% Ammoniummetavanadat, bezogen auf Salpetersäure, oder 1,7 Mol-%, bezogen auf Cyclohexen, ein Optimum in bezug auf die Adipinsäureausbeute (Abb. 4). Oxalsäure wird schon ab einer Konzentration von 0,1 Mol-% Katalysator, bezogen auf Edukt, nicht mehr im Produkt gefunden.

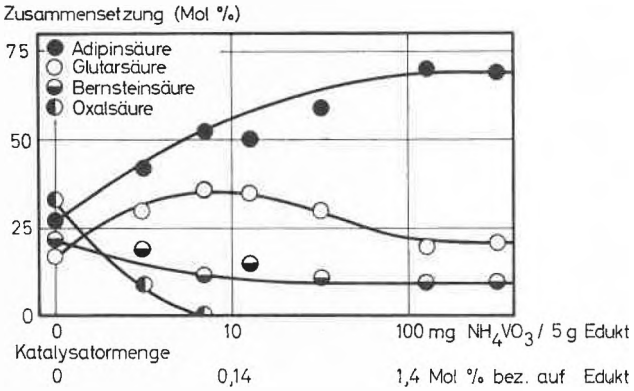


Abb. 4. Einfluß der Vanadiumkonzentration auf die Oxydation von Cyclohexen
Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11 : 1

Im weiteren wurde überprüft, ob sich diese Bedingungen und der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auch auf größere zyklische Ringsysteme übertragen lassen. Dazu wurden Cycloocten und Cyclododecen gewählt. Diese zeigen ein analoges Verhalten, nur daß beide Verbindungen unter den gleichen Bedingungen viel reaktionsträger sind als Cyclohexen. Die Reaktionsdauer, die zum vollständigen Umsatz der Edukte erforderlich ist, betrug 15 Minuten für den Acht- bzw. 120 Minuten für

Tabelle 3. Vergleich der wichtigsten Daten für die Oxydation des 6-, 8- und 12-Ring-Monoolefins mit Salpetersäure unter optimalen Bedingungen.

Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11 : 1
Katalysator = 1,7 Mol-% Ammoniummetavanadat, bezogen auf Edukt

Olefin C-Zahl	Reaktionszeit*	Produkte (Mol-%) Nitro°	Dicarbonsäuren Zusammensetzung			Ausbeute		Katalysatorselektivität+
n	min		*n*-1	*n*	*S*	*n*	*S*	
6	–	10	20	70	90	65	80	2,46
8	15	45	30	30	60	15	35	1,43
12	120	35	35	35	70	25	45	1,22

* Erforderliche minimale Reaktionszeit nach Zutropfen des Olefins zur Salpetersäure für einen 100%igen Umsatz.
° Nitrokörper (Oxydationsöl), berechnet als Nitronitrat.
+ Selektivität = $\frac{n\text{-Disäureanteil mit Katalysator}}{n\text{-Disäureanteil ohne Katalysator}}$

n = Dicarbonsäure mit *n* Kohlenstoffatomen.
n-1 = Dicarbonsäure mit *n*-1 Kohlenstoffatomen.
S = Summe des *n* + (*n*-1) Dicarbonsäureanteiles.

den Zwölf-Ring, während die Reaktion mit Cyclohexen praktisch augenblicklich ablief. Weiter fielen die sehr viel größeren Oxydationsölanteile auf, die für Cyclooctен mit 45 Mol-%, bezogen auf eingesetztes Edukt, ein Maximum erreichen. Dies dürfte auf die relativ gespannten Verhältnisse im Acht-Ring zurückzuführen sein, die vermutlich die Oxydation des α-Nitronitrits zum α-Nitronitrat gegenüber dessen Hydrolyse zum α-Nitroalkohol begünstigen (Abb. 1). Die selektivierende Wirkung des Vanadiumkatalysators nimmt ebenfalls rapid ab und beträgt noch 57 bzw. 50% im Vergleich zur Wirkung beim Cyclohexen (Tabelle 4), falls die Dicarbonsäuren mit der maximal möglichen und der um ein Kohlenstoffatom kürzeren Kette miteinbezogen werden. Bei höheren Ringsystemen ist zudem mit einem gewissen Abbau der gebildeten Dicarbonsäuren mit über 6 C-Atomen zu rechnen, da diese Verbindungen gegenüber Salpetersäure nur mehr bedingt beständig sind[7].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ausbeute an Dicarbonsäuren durch Oxydation zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure nicht mit den herkömmlichen Verfahren, z.B. der Oxydation substituierter Ringe, konkurrieren kann. Das Haupthindernis bildet der besonders bei höheren Ringsystemen relativ große Anteil an unerwünschten Nitrokörpern, deren Bildung sich mit dem verwendeten Katalysator nicht zurückdrängen läßt.

G. Gut und W. Lindenmann

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 24. Februar 1968
in Basel

Wissenschaftlicher Teil

Professor Dr. M. Eigen (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen), *Kinetik der allosterischen Enzymsteuerung*

Der Wirkungsmechanismus von Enzymen kann nur aus dem Zusammenhang der beiden einander komplementären Aspekte von Struktur und Dynamik verstanden werden. Die Besonderheit der Enzymstruktur (Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur) gestattet eine ideale Anpassung der Struktur an die Funktionen des Enzyms. Diese sind «Erkennung» (d.h. spezifische Bindung von Substraten), Katalyse und deren Regulierbarkeit (d.h. Kontrolle).

Die erste Funktion verläuft über die Wechselwirkung des Substrats mit dem aktiven Zentrum des Enzyms. Hierbei spielt die Flexibilität der Proteinstruktur eine große Rolle. Die enzymatische Katalyse und ihre Steuerung spielt sich im Rahmen des Enzym-Substrat-Komplexes ab. Das Bruttogeschehen ist bisher mit Hilfe der Kinetik unter Verwendung von katalytischen Enzymkonzentrationen studiert worden. Man kann die Messungen zwar vermittels des von Michaelis entwickelten Formalismus interpretieren. Die auf diesem Wege erhaltene Information ist jedoch prinzipiell unzureichend, um die komplizierten Mechanismen in die chemischen Elementarschritte aufzulösen. Zu diesem Zweck ist es vielmehr erforderlich, bei höheren Enzymkonzentrationen zu arbeiten und – wegen der großen Geschwindigkeit der Einzelreaktionen – chemische Relaxationsmethoden einzusetzen.

Am Beispiel der sigmoiden Sättigungskurve (Allosterie) des Hämoglobins werden die Mechanismen diskutiert, die für die Erklärung der kooperativen Bindung vorgeschlagen worden sind. Der "induced-fit"-Mechanismus (Koshland) basiert auf dem Postulat, daß der Ligand eine Strukturumwandlung im Protein induziert, derart, daß eine hochaffine Bindungsstelle entsteht. Die positive Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Konformationen der Hämoglobin-Untereinheiten führt zwangsläufig zu einer kooperativen Bindung. Im Gegensatz dazu betont der «allosterische» Mechanismus (Monod) die unter Erhaltung der Symmetrie verlaufende Alles-oder-Nichts-Umwandlung des oligomeren Proteins, die durch Bindung des Liganden in der hochaffinen Konformation stabilisiert wird. Es wird gezeigt, daß die alternativen Möglichkeiten Grenzfälle eines allgemeinen, komplizierten Mechanismus sind. Die für die verschiedenen Mechanismen in extremen Situationen zu erwartenden Relaxationsprozesse werden einander gegenübergestellt.

Im Falle eines allosterischen Enzyms der Glykolysekette (Glycerinaldehyd-3-phosphat Dehydrogenase) ist es gelungen, durch Relaxationsmessungen den Mechanismus eindeutig zuzuordnen. Die kooperative Bindung des Coenzyms Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD) erfolgt in der Nähe des Gleichgewichts in drei zeitlich weit voneinander getrennten Schritten. Die Konzentrationsabhängigkeit der charakteristischen Zeitkonstanten entspricht dem für (relativ zur Bindung) langsame Strukturumwandlung erwarteten Verhalten des allosterischen Mechanismus. Die beiden schnellen Prozesse lassen sich durch die Bindung des NAD an die beiden verschiedenen allosterischen Formen des Enzyms erklären. Der langsamste Schritt entspricht einer Reaktion erster Ordnung (Isomerisierung). Von insgesamt 9 Relaxationsprozessen können nur 3 beobachtet werden. Die übrigen Schritte lassen sich Austauschreaktionen zwischen *identischen* Bindungsstellen zuordnen. Deshalb verschwinden ihre Amplituden. Die formale Behandlung des Systems führt zu einer quantitativen Beschreibung des Mechanismus. Analoge Experimente mit dem Sauerstoff-Hämoglobin-Gleichgewicht lassen sich im Rahmen eines Mechanismus interpretieren, der Hämoglobin als funktionelles Dimer mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Dimeren auffaßt.

Referiert von K. Kirschner

Professor A. I. Scott (The Chemical Laboratory, University of Sussex, Brighton, England), *Biogenetic-Type Synthesis of Some Natural Products*

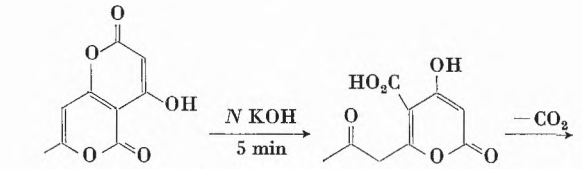
1. *Polyketide Synthesis*

The successful laboratory synthesis of compounds containing masked β-polyketone functionality as a model for polyketide biosynthesis must satisfy at least four requirements as counterparts to the natural processes:

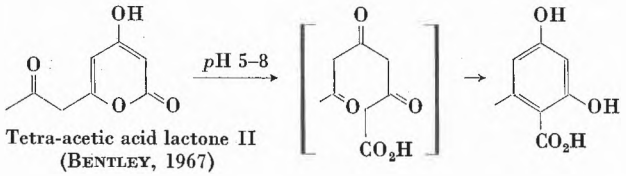
(i) Polymerisation of acetate/malonate units in head-to-tail sequence with chain length of four to ten units.
(ii) Control of cyclisation by aldol and Claisen mechanism to give orsellinic and acylphloroglucinol patterns.

(iii) Removal of the oxygen function remote from the cyclisation mechanism to yield 6-methyl salicylic acid and its homologues.

(iv) Control of the shape of the folding poly-β-ketone to give, for example, anthrones, benzophenones etc.

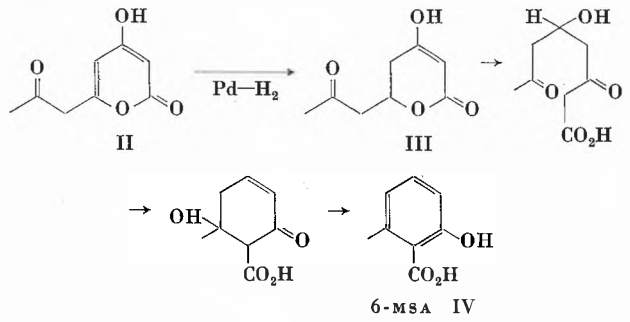


Dipyrone I



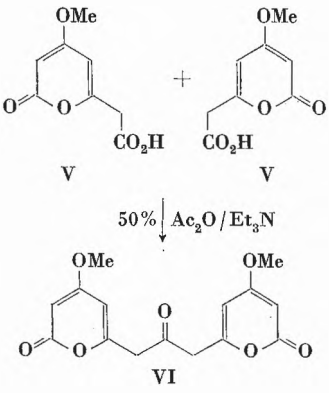
Tetra-acetic acid lactone II
(BENTLEY, 1967)

General solutions to requirements (i) and (ii) have emerged from our earlier studies with polypyrones as (I). Recent experiments in our laboratory (with M. YALPANI, J. J. RYAN, H. GUILFORD, and D. PIKE) have resulted in solutions for the third and fourth requirements. Thus partial opening of (I) and decarboxylation yields tetraacetic acid lactone (II) a metabolite of *P. stipitatum*. Catalytic reduction of (II) affords dihydropyrone (III). When dissolved in aqueous base, (III) cyclises to 6-methyl salicylic acid (IV) as a model reaction for the reduction-dehydration step of 6-methyl salicylic acid biosynthesis.

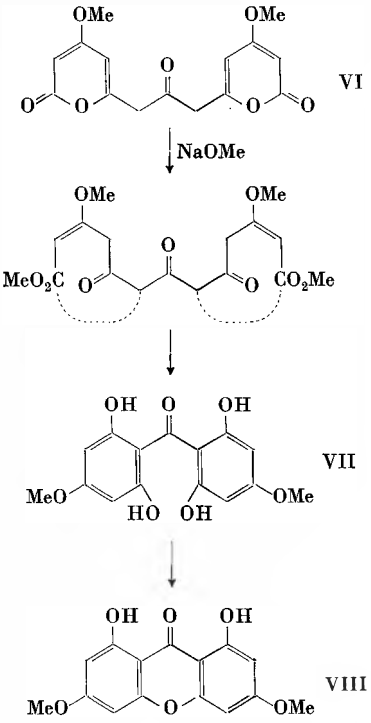


II III 6-MSA IV

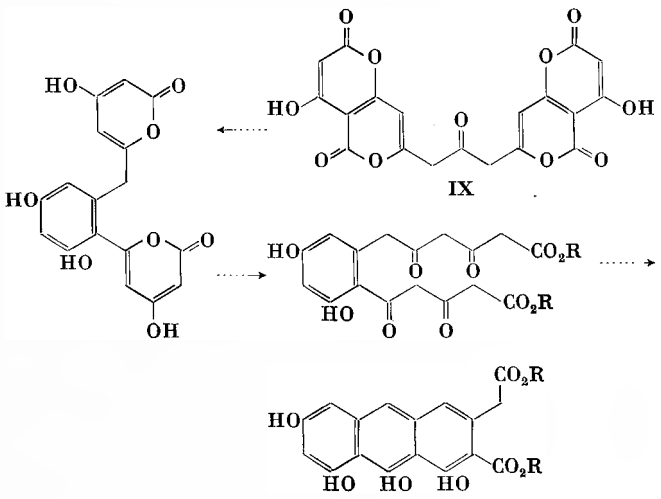
Since the ring opening reactions of the higher homologues of (I) proved complex, a new system (VI) was constructed from the acid (V). A solution to the fourth requirement emerges from the chemistry of (VI). Thus treatment of (VI) with sodium methoxide affords the xanthone (VIII) via the benzophenone (VII). (VI) contains seven latent β-carbonyl functions and represents the longest chain of this alternating function so far tested as an *in vitro* analogy. When extended to the higher ketone (IX) these reactions now lead to no less than eleven carbon functions and sequential ring opening should lead to the anthrone system as shown in Scheme 1.



V V VI



VI VII VIII

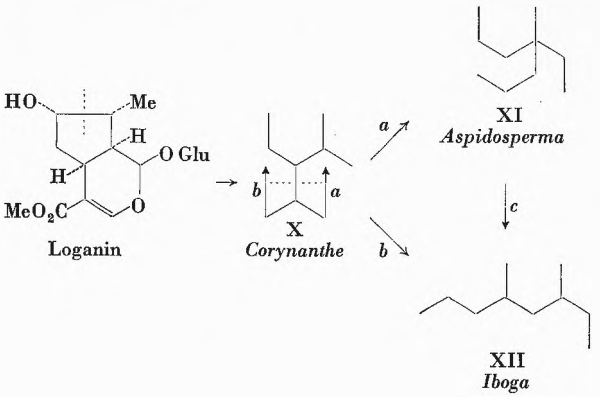


IX

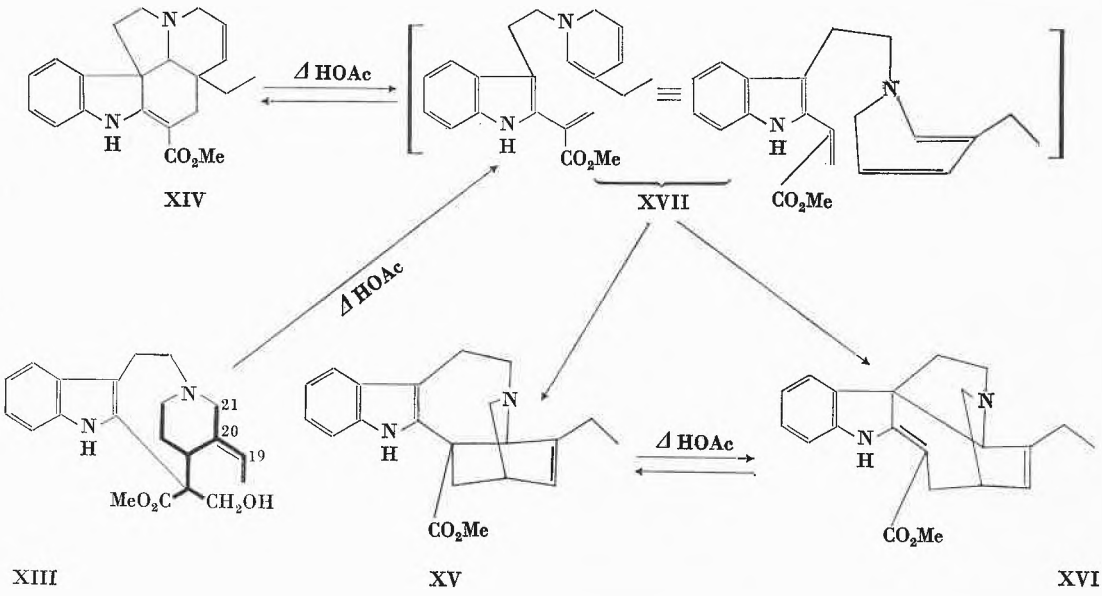
Scheme 1

2. *Biogenetic-Type Sythesis of Indole Alkaloids*

A major problem remaining in indole alkaloid biosynthesis concerns the interrelationship of the *Corynanthe* (X), *Aspidosperma* (XI) and *Iboga* (XII) systems. The efforts of several laboratories are engaged on the solution of the biosynthetic sequence, and we now provide a laboratory analogy which may have important implications for the biosynthetic mechanism. Thus the rare indole alkaloid stemmadenine (XIII) which contains the unrearranged *Corynanthe* skeleton (heavy lines in XIII) undergoes a dehydrative rearrangement in boiling acetic



acid to a mixture of the *Aspidosperma* alkaloid (±)-tabersonine (XIV) and the isomeric *Iboga* alkaloid (±)-catharanthine (XV) together with pseudocatharanthine (XVI). Similarly (XIV) is transformed to (XV) and (XVI) under the same conditions. On the other hand (XV) yields only (XVI) when refluxed in acetic acid. These sequences, we feel, parallel the natural events and biochemical evidence (to be published elsewhere) implicates both (XIII) and (XIV) in the biosynthesis of several indole alkaloids of the *Aspidosperma* and *Iboga* series. The mechanism of both the laboratory and biochemical transformations are postulated to pass through the intermediate (XVII) by either electrocyclic or Mannich chemistry. Investigation of this mechanism is continuing (with A. Qureshi and D. Dorman). *Summarized by the author*



Professor H. Grisebach (Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen am Biologie-Departement der Universität Freiburg im Breisgau), *Biosynthese verzweigtkettiger Zucker* *

Durch Untersuchungen in den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß verzweigtkettige Zucker in der Natur viel weiter verbreitet sind, als früher angenommen wurde. Die Mehrzahl der Zucker dieses Typs lassen sich biogenetisch in zwei Gruppen einteilen. Zu der ersten Gruppe gehören Zucker mit einer Methylverzweigung, welche in allen bisher experimentell untersuchten Fällen durch C_1-Übertragung aus der S-Methylgruppe des Methionins, wahrscheinlich in Form des S-Adenosylmethionins, auf eine Hexosekette gebildet werden. Die zweite Gruppe umfaßt Zucker mit einer Formyl- oder Hydroxymethylverzweigung: Streptose, Hydroxystreptose, Dihydrostreptose, Apiose und Hamamelose. Sie entstehen durch eine in ihrem Mechanismus noch unbekannte Umlagerung einer unverzweigten Hexose- oder Pentosekette, wobei ein C-Atom aus der Zuckerkette ausschert. *Autoreferat*

* Der Vortrag erscheint im Wortlaut in den *Helv. Chim. Acta*.

Professor E. C. Grob (Chemisches Institut der Universität Bern), *Biosynthese in pflanzlichen Chromatophoren* (erscheint in einem spätern *Chimia*-Heft *in extenso*).

Prof. Dr. H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Biosynthese der Iridoide*

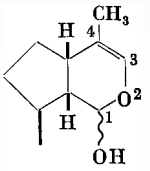
Zu den Iridoiden zählt man eine Gruppe namentlich glucosidischer Pflanzenstoffe, deren Aglucone cyclopentanoide Monoterpene darstellen. Diese leiten sich vom Enolhalbacetal **1** des in Ameisen vorkommenden L-Iridodials ab.

Die bis heute nahezu vierzig bekannten Vertreter dieser Naturstoffgruppe wurden in *Rosales*, *Umbelliflorae* und besonders in Pflanzen, die den sympetalen Ordnungen der *Ericales*, *Oleales*, *Gentianales*, *Tubiflorae*, *Plantaginales* und *Dipsacales* angehören, aufgefunden (vgl. [1]).

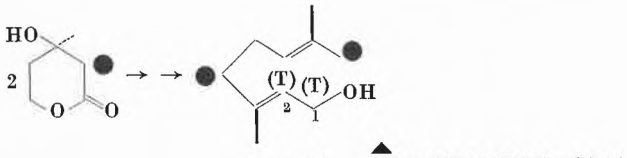
Biosynthese-Experimente wurden zuerst am Plumierid (**2**) aus *Plumiera acutifolia* ausgeführt[2]. Blätter dieser Pflanze wurden jeweils mit Essigsäure-1-^{14}C, Mevalonat-2-^{14}C, Geraniol-1,2-t_2 und Methionin–CH_3-^{14}C «gefüttert». Auf Grund von Abbaureaktionen ließ sich in den verschiedenen markierten

[1] R. Hegnauer, *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Band 3, Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1964; D. Gröger und P. Simchen, *Pharmazie 22* (1967) 315.

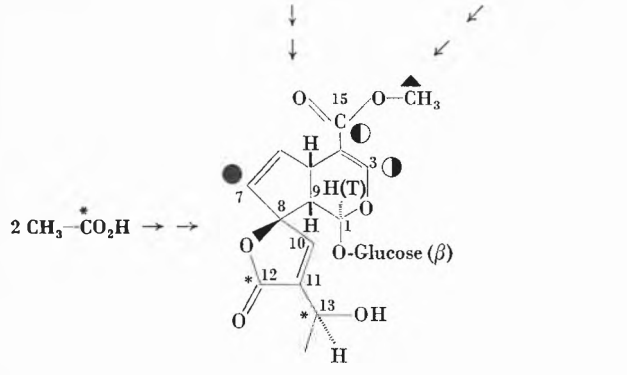
[2] D. A. Yeowell und H. Schmid, *Experientia 20* (1964) 250.



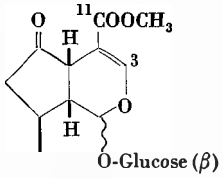
1



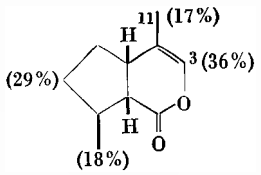
Mevalolakton-2-^{14}C Geraniol $CH_3S(CH_2)_2CHNH_2—CO_2H$



2 (Plumierid)



3 (Verbenalin)



4 (Nepetalakton)

Plumierid-Präparaten das Isotop lokalisieren und für das Glucosid das folgende Biosynthese-Schema aufstellen[2,3].

Das terpenoide Skelett von **1** (C-Atome 1 bis 10 und C-Atom 15) ist somit mevalonoiden Ursprungs. Neuartig jedoch ist die gleichmäßige Verteilung der aus einer Mevalonat-2-^{14}C-Einheit stammenden Aktivität auf die C-Atome 3 und 15. Im Laufe der Biosynthese des Plumierids muß somit ein Zwischenprodukt auftreten, in dem die beiden den Plumierid-C-Atomen 3 und 15 korrespondierenden Atome äquivalent sind. Die Natur dieses Zwischenproduktes ist noch unbekannt.

Die C-Atome 11–14 stammen von zwei Essigsäuren, die OCH_3-Gruppe aus Methionin. Die am Plumierid erhobenen Befunde ließen sich an anderen Iridoiden bestätigen [Verbenalin (**3**) aus *Verbena officinalis*[4], Loganin – der Vorläufer von Indolalkaloiden –[5], Loganinsäure[6] und Gentiopikrosid[7]].

[3] D. A. Yeowell, J. E. S. Hüni, H. Hiltebrand und H. Schmid, in Vorbereitung.

[4] J. E. S. Hüni, H. Hiltebrand, H. Schmid, D. Gröger, S. Johne und K. Mothes, *Experientia 22* (1966) 656. J. E. S. Hüni, L. Ulrich, H. Hiltebrand, H. Schmid, D. Gröger, S. Johne und K. Mothes, in Vorbereitung.

[5] S. Brechbühler-Bader, C. J. Coscia, P. Loew, Ch. von Szczepanski und D. Arigoni, *Chem. Comm. 1968*, 136; A. R. Battersby, R. S. Kapil und R. Southgate, *ibid. 1968*, 131.

[6] C. J. Coscia und R. Guarnaccia, *Chem. Comm. 1968*, 138.

[7] H. Inouye, S. Ueda und Y. Nakamura, *Tetrahedron Letters 1967*, 3221; C. J. Coscia und R. Guarnaccia, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 1280.

Mevalonat-2-^{14}C soll durch ältere *Nepetacataria*-Pflanzen in das darin enthaltene Nepetalakton (**4**), wie angegeben, eingebaut werden[8]. Die den C-Atomen 3 und 15 in **2** entsprechenden Atome 3 und 11 in **4** würden demnach nicht mehr gleichmäßig markiert sein; ähnliches soll auch für das durch ältere Pflanzen synthetisierte Verbenalin zutreffen ([8]; Fußnote S. 227).

[8] F. E. Regnier, G. R. Waller, E. J. Eisenbraun und H. Auda, *Phytochemistry 7* (1968) 221.

Autoreferat

Professor A. R. Battersby (Robert Robinson Laboratories, University of Liverpool, U. K.), *Biosynthesis of the Indole Alkaloids*

For many years now, an intensive effort has been directed towards the isolation, structural study and pharmacological testing of indole alkaloids, interest being greatly stimulated by the discovery of valuable medicinal properties for *inter alia*, reserpine and for the antileukemic alkaloids from *Vinca rosea*. As a result, the number of known indole alkaloids has increased rapidly and there are now about seven hundred.[1] Almost all contain a tryptamine residue together with nine or ten skeletal carbon atoms (the C_{9-10} unit). This C_{9-10} unit appears in three main forms (I), (II) and (III) which can be called *Corynanthe-Strychnos* type (I), the *Aspidosperma* type (II) and the *Iboga* type (III). These units can be seen, respectively, in the structure of ajmalicine (IV), vindoline (V) and catharanthine (VI). A survey of researches by our own group and those of Professors Arigoni and Scott aimed at elucidation of the biosynthesis of these various types of C_{9-10} unit is given in the sequel.

Tracer experiments mainly on *Vinca rosea* using mevalonic acid labelled in various positions showed[2] the incorporation of two C_5 units in such a way that the C_{9-10} units of all three types of alkaloid are clearly of monoterpenoid origin. Moreover, the labelling patterns found for (II) and (III) were in accord with their derivation by the indicated cleavage from unit (I) with fresh bond formation as at *(a)* or *(b)*. No indication was available at this stage of the work, as to when the rearrangements occurred but it was clear that they must be intramolecular. The deduction that geraniol must be an intermediate between mevalonolactone and the alkaloids was tested[3] by feeding the plants with ^{14}C-labelled geraniol to afford alkaloids of all three types labelled specifically at the expected positions.

All the labelling patterns derived so far were in agreement with a biosynthesis[4] of unit (I) by prior formation of some cyclopentane monoterpene system, shown as (VII) without indication of oxidation level. Ring-fission and rotation about the single bond as indicated are required for this change. Consideration of the probable ways in which the ring-fission might occur led to the testing of several known cyclopentane monoterpene glycosides as possible precursors of indole alkaloids and it was firmly established that loganin (VIII) is this key intermediate.[5] These experiments involved the biological

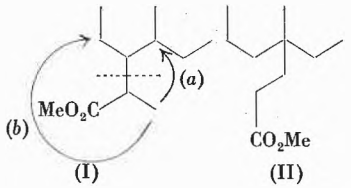
[1] Review, *The Alkaloids*, Vol. VIII, Ed. R. H. F. Manske, Academic Press, New York 1965.

[2] For review and all leading references see A. R. Battersby, *Pure and Applied Chem. 14* (1967) 117.

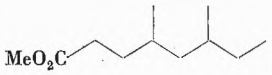
[3] A. R. Battersby, R. T. Brown, J. A. Knight, J. A. Martin, and A. O. Plunkett, *Chem. Comm. 1966*, 346; P. Loew, H. Goeggel, and D. Arigoni, *ibid.*, 347; E. S. Hall, F. McCapra, T. Money, K. Fukumoto, J. R. Hanson, B. S. Mootoo, G. T. Phillips, and A. I. Scott, *ibid.*, 348 and references therein.

[4] R. Thomas, *Tetrahedron Letters 1961*, 544; E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 98.

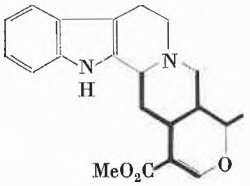
[5] A. R. Battersby, R. T. Brown, R. S. Kapil, J. A. Martin, and A. O. Plunkett. *Chem. Comm. 1966*, 890; A. R. Battersby, R. S. Kapil, J. A. Martin, and Mrs. Lucy Mo, *Chem. Comm. 1968*, 133; P. Loew and D. Arigoni, *Chem. Comm. 1968*, 137.



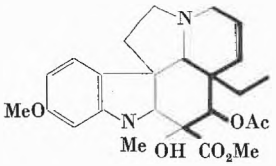
(I) (II)



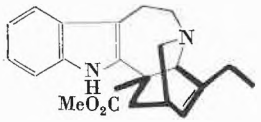
(III)



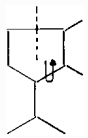
(IV)



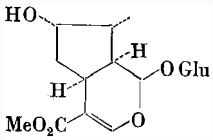
(V)



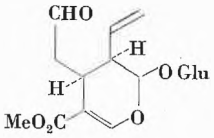
(VI)



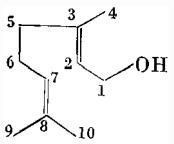
(VII)



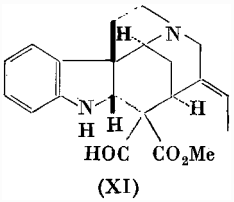
(VIII)



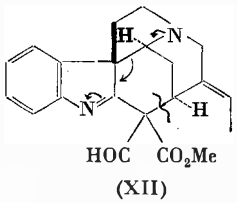
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

formation in *Menyanthes trifoliata* plants of loganin specifically ^{14}C-labelled in the skeleton; specifically labelled geraniol was used as precursor for the loganin. The cyclopentane glycoside was then rigorously purified before being administered to *Vinca rosea* plants for incorporation into ajmalicine (IV), vindoline (V) and catharanthine (VI). It was further proved that loganin is present in *Vinca rosea* so both requirements for a true precursor are met, namely, its presence in the plant and its specific incorporation.

One can argue from the knowledge that loganin is a key intermediate in favour of the aldehyde (IX) being a subsequent intermediate lying before the indole alkaloids themeselves. It was therefore of great interest when derivatives of (IX) were discovered as natural products in *Menyanthes trifoliata*.[6]

The processes by which the unit (I) undergoes rearrangement at some stage in the biosynthetic sequence to (II) and (III) can be studied by examination of the changes in oxidation level at the various carbon atoms involved. A number of plausible schemes can be considered *a priori* and they differ in these oxidative changes. Accordingly, [1-$^3H_2$, 2-^{14}C] geraniol (X) was fed to *Vinca rosea* plants and the ratio ^3H : ^{14}C found in the isolated loganin and in all three types of alkaloid was half of that in the geraniol used, within experimental error. This is in agreement with stereospecific oxidation at C-1 of geraniol to the aldehydic state and retention of the remaining ^3H-label throughout all subsequent steps to the three classes of alkaloid. In a similar way, the ^3H at C-2 of geraniol was retained for loganin biosynthesis but was lost during the conversion into all three alkaloidal types. The label at C-7 of geraniol was proved to be almost entirely retained for loganin and for the alkaloids. This latter finding depended upon the use of (±)-[4R,4-^3H; 2-^{14}C] mevalonolactone to generate[7] [2,7-^3H; 5,10-^{14}C] geraniol *in vivo*.

The results so far obtained are in agreement with the formation of the *Aspidosperma* and *Iboga* alkaloids (e.g. V and VI, units II and III) by the biosynthesis first of the *Strychnos* system (e.g. XI). Fragmentation as indicated in (XII) is a plausible initial stage before further cleavage as indicated in formula (XII). These late stages are currently under intensive study.

[7] G. Popjak and J. W. Cornforth, *Biochem. J. 101* (1966) 155.

Summarized by the author

I. T. Bruce and G. W. Kirby (Organic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Technology, Loughborough, Leicestershire, England), *Biosynthesis of Some Amaryllidaceae Alkaloids*

Earlier work[1] has established that norpluviine (I) and lycorine (II) are constructed biosynthetically from phenylalanine and tyrosine (III). Phenylalanine provides only the aromatic, C_6—C_1 unit and tyrosine only the hydroaromatic, C_6—C_2 unit of these alkaloids. Also, it was shown[2] that conversion of the multiply-labelled (* represents ^{14}C) *O*-methylnorbelladine (IV) into norpluviine (I) involved loss of 2 of the 4 tritium atoms, the derived alkaloid being equally labelled with tritium at C-2 and C-8.

The following degradation[3] was used to establish the configuration of the tritium present in the C-2 methylene group of norpluviine (^3H : ^{14}C ratio, 7.0 : 1) derived biosynthetically from the labelled *O*-methylnorbelladine [(V); ^3H : ^{14}C ratio, 13.8 : 1]. The alkaloid was converted, without tritium loss, into the quaternary methiodide (VI). Treatment with one equivalent of sodium ethoxide in dilute ethanolic solution at room temperature caused rapid elimination to yield the amine (VII). The elimination followed second order kinetics and occurred with essentially complete loss (> 96%) of tritium and retention (94%) of ^{14}C. Accepting that 1,4-conjugate, E2 eliminations take place in a *cis* manner,[4] we conclude that the tritium at C-2 had the β-(steroid notation) configuration.

Biosynthetic conversion[1] of norpluviine (I) into lycorine (II) involves, formally, hydroxylation at the saturated carbon, C-2. The stereochemistry of biological hydroxylation was studied as follows.[5] Various samples (see Table 1) of [α-^{14}C; 3,5-$^3H_2$] tyrosine (III), prepared by mixing DL-[α-^{14}C] tyrosine with DL-, D- and L-[3,5-$^3H_2$] tyrosine, were fed to "Twink"

[1] A. R. Battersby, R. Binks, S. W. Breuer, H. M. Fales, W. C. Wildman, and R. J. Highet, *J. Chem. Soc. 1964*, 1595.
[2] G. W. Kirby and H. P. Tiwari, *J. Chem. Soc. (C) 1966*, 676.
[3] I. T. Bruce and G. W. Kirby, unpublished work; see also K. Takeda, K. Kotera, and S. Mizukami, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2562.
[4] S. J. Cristol, W. Barasch, and C. H. Tieman, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 583.
[5] I. T. Bruce and G. W. Kirby, *Chem. Comm. 1968*, 207.

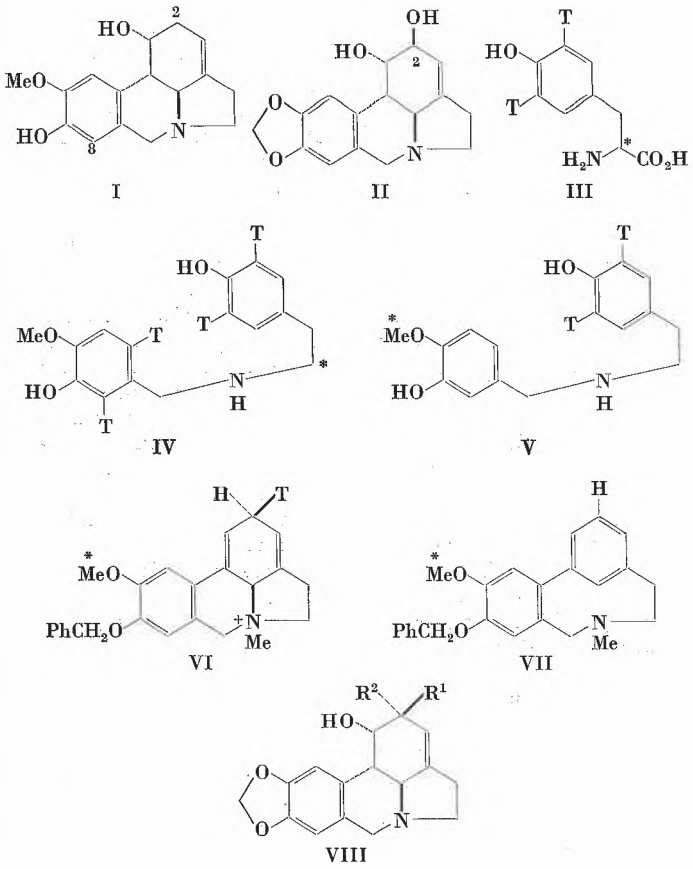
[6] P. Loew and D. Arigoni, unpublished work; A. R. Battersby, A. R. Burnett, P. G. Parsons and G. D. Knowles, unpublished work.

Table 1. Tracer experiments in "Twink" Daffodils

Precursor	$^3H : ^{14}C$ ratio	Norpluviine (I) $^3H : ^{14}C$ (incorporated %)	Lycorine (II) $^3H : ^{14}C$ (incorporated %)
DL-[α-^{14}C; 3,5-$^3H_2$] Tyrosine (III)	16.5	8.3 (0.09)	8.3 (0.17)
L-[3,5-$^3H_2$]- and DL-[α-^{14}C] Tyrosine	15.4	6.1 (0.10)	6.3 (0.16)
D-[3,5-$^3H_2$]- and DL-[α-^{14}C] Tyrosine	14.9	6.1 (0.11)	6.2 (0.16)
[^{14}C, ^3H]-*O*-Methylnorbelladine (V)	13.8	7.0 (1.5)	6.7 (0.93)

daffodils. The D- and L-forms of the amino-acid were metabolised with similar efficiency and, as expected, conversion into norpluviine involved loss of half the tritium. More importantly, the biosynthetic lycorine had the same tritium content as the norpluviine. The lycorine was labelled with tritium exclusively at C-2 since conversion[6] into *O*-acetyl-lycorinone [acetyl derivative of (VIII; R′R² = O)] removed all the tritium. Similarly, lycorine derived from the labelled *O*-methylnorbelladine (V) contained ^3H (at C-2) and ^{14}C (in the methylenedioxy group) in a ratio equal to that in norpluviine and to half that in the original precursor (see Table 1).

It appears, therefore, that hydroxylation of the C-2 methylene group in norpluviine occurs with inversion of configuration. Independent work by WILDMAN and HEIMER[7] supports this conclusion. They showed that the single labelled caranine (VIII; $R^1 = T$, $R^2 = H$) was converted in *Zephyranthes candida* into [2-^3H] lycorine; thus hydroxylation must have involved at least partial inversion at C-2.



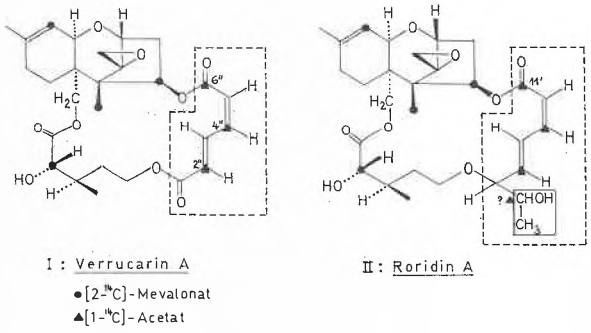
[6] Y. NAKAGAWA and S. UYEO, *J. Chem. Soc. 1959*, 3736.
[7] W.C. WILDMAN and N.E. HEIMER, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5265.

Summarized by the author

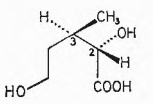
Professor D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Zur Biosynthese zyklischer Terpene* (kein Manuskript eingegangen).

Professor CH. TAMM (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Zur Biosynthese der Sesquiterpenester-Antibiotika*

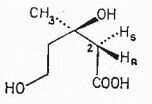
In den vergangenen Jahren sind aus Kulturen verschiedener Mikroorganismen mehrere Metabolite isoliert worden, die Ester von Sesquiterpenalkoholen sind, welche das Grundgerüst des Trichothecans besitzen. Zu dieser Klasse gehören Trichothecin, Crotocin, Trichodermin, Diacetoxyscirpenol sowie die Hauptvertreter des aus *Myrothecium*-Arten isolierten Antibiotika-Komplexes der Verrucarine und Roridine. Bei den letzteren handelt es sich um makrozyklische Di- und Triester des Verrucarols.



Nach Zugabe von [2-^{14}C]-Na-Mevalonat bzw. [1-^{14}C]-Na-Acetat zu Kulturen von *Myrothecium roridum* ließen sich radioaktives Verrucarin A und Roridin A isolieren. Die Antibiotika wurden mit Base hydrolysiert und die resultierende *cis,trans*-Muconsäure, Verrucarinsäure und Roridinsäure abgebaut, um die radioaktiven C-Atome zu lokalisieren. Aus diesen Versuchen und denjenigen, die andere Autoren an Trichothecolon und Verrucarol durchgeführt hatten, ergaben sich für Verrucarin A und Roridin A die in den Formeln I bzw. II angegebenen Verteilungsmuster der Radioaktivität. Sie zeigen, daß sich die Verrucarinsäure (III) und der Verrucarinsäure-Teil der Roridinsäure aus der isomeren Mevalonsäure unter Erhaltung des C-Skeletts bilden. Die Muconsäure und das entsprechende Strukturelement der Roridinsäure werden aus drei Acetat-Einheiten aufgebaut. Die C_2-Seitenkette der Roridinsäure dürfte ebenfalls einem Acetatrest entsprechen; doch ist dies noch nicht streng bewiesen. Die alternierende Markierung der Muconsäure sowie die Markierung von C-11′ der Roridinsäure nach Verabreichung von [1-^{14}C]-Acetat ergab sich aus dem Schmidt-Abbau der Adipinsäure, Tetrahydro-roridinsäure und 1′-nor-Tetrahydro-roridinsäure. In Analogie zur bewiesenen Markierung in Roridin A dürften in Verrucarin A C-2″, C-4″ und C-6″ aus der Carboxylgruppe der Essigsäure stammen. Die Verrucarine und Roridine stellen somit eine biogenetische Kombination von isoprenoiden Anteilen mit einem Polyketidteil (in den Formeln gestrichelte Umrahmung) dar.



III



IV

Wie Versuche mit 3R-[2R, $2T_1$] + 3S-[2S, $2T_1$]- und 3R-[2S, $2T_1$] + 3S-[2R, $2T_1$]-Mevalonat zeigten, wird bei der Bildung der Verrucarinsäure (III) aus der Mevalonsäure (IV) das 2R-Wasserstoffatom von IV unter Inversion an C-3 in die 3-Stellung von III verschoben, während das 2S-Wasserstoffatom eliminiert wird. Mögliche Zwischenstufen sind die Anhydro-mevalonsäure, die durch *trans*-Elimination von H_2O entsteht, sowie die 2,3-Epoxy-anhydromevalonsäure und die 2-Dehydro-verrucarinsäure. Bei der Öffnung des Oxiranrings findet ein H-Transfer statt. Noch offen ist die Herkunft der Hydroxylgruppe der Verrucarinsäure. Es ist bemerkenswert, daß alle genannten Zwischenprodukte Bausteine weiterer aus *Myrothecium*-Arten isolierter Metabolite sind.

Schließlich wurde über eine Synthese des (±)-Verrucarinolactons aus β-Methyl-glutarsäure berichtet. Zwischenstufen waren α-Brom-β-methylglutarsäurediäthylester, β-Methyl-γ-carboxy-γ-butyrolacton, 1,2,5-Trihydroxy-3-methyl-pentan und 2-Methyl-4-hydroxy-butyraldehyd. *Autoreferat*

Berner Biochemische Vereinigung

8. Mai 1968

THOMAS J. GILL III (Laboratory of Chemical Pathology, Harvard Medical School and Peter Bent Brigham Hospital, Boston, Massachusetts 02115, U.S.A.), *Immunogenicity and antigenic site structure of synthetic polypeptides*

The topics covered in this lecture include the chemistry of antigens, the effect of biochemical alterations on the immune response and use of synthetic polypeptides as models for the tertiary structure of proteins.

1. *Immunogenicity*. The factors involved in immunogenicity were investigated by exploring the effect of composition, charge, shape, size and optical isomerism on the antibody response. The role of composition was explored by studying polymers containing glutamic acid and lysine and those containing glutamic acid, lysine and tyrosine. The same immunization schedule was used in all experiments: 10 mg of antigen in Freund's complete adjuvant followed in three weeks by 10 mg of antigen in saline. Aromatic amino acids consistently enhanced the amount of antibody formed, and phenylalanine and tyrosine were equally potent in enhancing antibody formation. This effect of the aromatic amino acids is consistent, but not exclusive, because a polymer containing glutamic acid, lysine and alanine could elicit an amount of antibody comparable to that elicited by the tyrosine containing polymers. The role of charge is essentially a negative one in that highly charged molecules or completely charged molecules were either non-immunogenic or were very poorly immunogenic when animals were immunized by the usual schedule (see above). The shape of the molecule is not an important factor, since linear, graft, and crosslinked synthetic polypeptides all elicited comparable amounts of antibody. Molecules as small as 400 in molecular weight can elicit antibody formation, so that size does not appear to be a limiting factor.

The role of optical isomerism was explored by using a series of D-amino acid polymers consisting of glutamic acid, lysine and tyrosine. Under the usual conditions of immunization, a D-amino acid polymer containing glutamic acid and lysine did not elicit antibody formation, but one containing glutamic acid, lysine and tyrosine did. This discrepancy was investigated by exploring the metabolism of D-amino acid polymers. They are rapidly eliminated from the serum, but they are very slowly degraded and excreted in the urine: in three weeks only 30% of the polymer is degraded. Large amounts of the D-amino acid polymers remain in the organs, especially the liver and the kidney, whereas L-amino acid polymers are rapidly degraded and excreted, so that within three to five days no polymer is detectable in the urine or in the organs. These data were obtained with I^{131} labelled polypeptides, and they were corroborated using Fe^{59} labelled ferrocene. The presence of the radioactivity on fragments of the polymer was confirmed by chromatographic methods, hence the data reflected the metabolic fate of the antigen and were not artifacts due to loss of label.

The fact that the D-amino acid polymers remained in the organs for long periods of time led us to the hypothesis that the reason these polymers appeared to be non-immunogenic was that they induced immulogical paralysis. This hypothesis was tested with a large variety of D-amino acid polymers, and it was shown that very small amounts of polymer given over a long period of time would indeed induce antibody formation. These results were obtained in rabbits, monkeys and rats. Using this technique, it was also shown that polyglutamic acid and polylysine of both the L- and D-configurations were immunogenic. Thus, when an antigen is injected into an animal there is always a balance between stimulation of antibody formation and immunological paralysis, and the dose range over which stimulation can occur depends upon how well the antigen can be degraded. Antigens that can be very rapidly degraded and excreted can be given in large amounts and over very wide dose ranges, because the excess amount of material can be degraded and excreted. On the other hand, antigens that are very poorly degraded, such as D-amino acid polymers, remain in the tissues for long periods of time and the dose range over which they stimulate antibody formation is very narrow. Therefore, these antigens must be given in very small amounts in order to stimulate antibody formation. The role of antigen metabolism in the induction of antibody formation appears to be the regulation of the quantity of antigen available to stimulate antibody formation.

In conclusion, then, the chemistry of the antigen plays a crucial role in its ability to stimulate antibody formation and to provide specific antigenic sites. The structural basis of serological specificity is reasonably well understood, at least in principle, but the structural basis of the induction and quantitative control of antibody formation is still only dimly perceived. The data suggest that the method needed for inducing antibody formation is determined by quite general properties of the antigen (such as optical isomerism, excessively high charge) and that the quantitative control of antibody production depends upon both the general properties and the detailed composition of the antigen (such as the presence of aromatic amino acids). The biological orchestration of these chemical factors is then under careful genetic control.

2. *Metabolic alteration of the antibody response*. The effect of metabolic imbalances and of amino acid anologues was investigated in monkeys and in rats in order to study methods of manipulating the antibody response. The amino acid that was chosen for study was methionine, because of its importance in the synthesis of nucleic acids, in methylation reactions and in the synthesis of cystine which provides the disulfide bonds which maintain the extended spatial structure of proteins. The antagonist ethionine was also studied, and its effect on the antibody response was compared with that induced by methionine deficiency. Methionine deficiency did not decrease antibody formation in either rats or monkeys, but the administration of ethionine did decrease antibody formation in both species and this decrease was not reversed by methionine or by adenine. Excess methionine decreased antibody formation in monkeys but not in rats. The administration of a methionine deficient diet or the induction of starvation did not decrease

antibody formation but they made antibody production more efficient: the percentage of specific antibody in the total γ-globulin increased. Thus, the ratio between specific and non-specific γ-globulin can be altered in response to nutritional deficiencies, and this flexibility is part of the homeostatic mechanisms of host resistance.

3. *Polypeptides as models for the tertiary structure of proteins.* Intramolecularly cross-linked synthetic polypeptides can be used as models for the organized spatial (tertiary) structure of proteins. The studies described here focus on the physical chemical properties, immunochemical properties, and the genetic control of antigen recognition which depend upon the tertiary structure of the molecule.

Polarization of fluorescence techniques provide very sensitive hydrodynamic methods to study the internal organization and the overall rigidity of the polypeptides. The temperature at which the polarization behavior deviated from the Perrin equation, the transition temperature, reflects the activation energy needed to disrupt the internal structure of the polypeptide. The rotational relaxation time measures the overall rigidity of the molecule. Studies of the random coil to α-helix transition in polyglutamic acid and polylysine showed that the glutamic helix is more rigid than the polylysine helix and that the hydrodynamic changes in the helix-coil transition do not necessarily parallel the optical changes. The latter finding may reflect rearrangements within the helix after all of the amino acid residues are in the helical conformation. The α-helix to β-conformation transition in polylysine takes place through the intermediary of the random coil and, in dilute solutions, the process is reversible.

Poly $Glu^{52}Lys^{33}Tyr^{15}$ (molecular weight 52,000) was intramolecularly cross-linked with difluorodinitrobenzene to introduce a dinitrophenylene (DPE) cross-link or with ionic carbodiimide to produce an amide (Am) cross-link between the sidechains of glutamic acid and lysine; the number of cross-links was determined by chromatographic analyses. The internal structure of these molecules is maintained by covalent bonds and sidechain (polar and non-polar) interactions. The amide cross-linked polypeptide showed an increase in transition temperature as the number of cross-links increased, and this finding reflects the increasing degree of internal organization of the polypeptide. The rotational relaxation time did not increase significantly until six cross-links had been introduced. The decrease in intrinsic viscosity was the same for 1, 4, and 6 cross-links; therefore, the major reduction in the overall hydrodynamic domain of the molecule occured with the introduction of the first cross-link. There was an hypochromic effect at 280 mμ (25% decrease in absorbance) in the polypeptide containing six cross-links; there was none at 190 mμ. Thus, the sidechains of tyrosine interact to form part of the internal structure of the molecule. Heating the cross-linked polypeptides containing 1, 4, or 6 cross-links to 60°–70° destroyed their internal structure and this resulted in an irreversible hysteresis effect on cooling and subsequent reheating.

There is a species-dependent variation in the immunogenicity and in the antigenic specificity of the different types of tertiary structure. The amount of antibody elicited by the DPE and by the Am cross-linked molecules was the same in the rabbit, whereas in the rat, the DPE cross-linked molecule elicited a greater amount of antibody. A variety of cross-reaction and inhibition studies showed that the structure of the antigenic sites in the intramolecularly cross-linked polypeptides depended upon the spatial organization of the polypeptide chains. In the rabbit, the antigenic sites formed by the Am cross-link elicited a larger amount of antibody specific for the spatially ordered structure than those formed by the DPE cross-link; the opposite was the case in the rat. The antigenic sites which depend upon the tertiary structure of the molecule are generally more potent in directing antibody specificity than the antigenic sites on the linear portions of the polypeptide chain. The size of the various types of antigenic sites on the polypeptides varied inversely as the potency of the determinants. Finally, the demonstration of a large amount of antibody specific for the conformational structure of the antigen and of the greater potency of these spatially ordered sites compared to those on the linear portions of the polypeptide chains implies that the antigen is structurally intact when it stimulates antibody formation.

Genetic studies using six inbred and two random bred strains of rats showed that the magnitude and specificity of the antibody response to antigenic sites involving tertiary structure are genetically controlled. The amount of antibody elicited, the specificity of the antibody, and the interstrain differences in the antibody response are very different for the DPE cross-linked polypeptide and for its partial structural analogues, the (Lysine-DPE) hapten and the DNP hapten, which lack tertiary structure. On the basis of this evidence, it was concluded that the DPE cross-linked polypeptide had unique antigenic sites which depended upon the tertiary structure of the molecule. In contrast to the DPE cross-linked polypeptide, the Am cross-linked polymer was less immunogenic, elicited antibody with less specificity, and did not show the same degree of interstrain differences. Thus, the genetically controlled, antigenic properties of various types of tertiary structure can be different.

References

1 T. J. Gill III, H. W. Kunz and D. S. Papermaster, Studies on synthetic polypeptide antigens, XVIII: The role of composition. charge and optical isomerism in the immunogenicity of synthetic polypeptides, *J. Biol. Chem. 242* (1967) 3308.

2 T. J. Gill III, D. S. Papermaster, H. W. Kunz and P. S. Marfey, Studies on synthetic polypeptide antigens, XIX: Immunogenicity and antigenic site structure of intramolecularly cross-linked polypeptides, *J. Biol. Chem. 243* (1968) 287.

3 T. J. Gill III and S. N. Gershoff, The effect of methionine and ethionine on antibody formation in primates, *J. Immunol. 99* (1967) 883.

4 S. N. Gershoff, T. J. Gill III, S. J. Simonian and A. I. Steinberg, Some effects of amino acid deficiencies on antibody formation in the rat, *J. Nutrition*, in press.

5 S. J. Simonian, T. J. Gill III and S. N. Gershoff, Genetic control of the antibody response in the rat to structurally different synthetic polypeptide antigens, *J. Immunol.*, in press.

6 T. J. Gill III and G. S. Omenn, Studies on the structure of synthetic polypeptides in solution by polarization of fluorescence techniques, in R. F. Gould (ed.), *Advances in Chemistry*, vol. 63: *Ordered Fluids and Liquid Crystals*, American Chemical Society, 1967, p. 189.

Summarized by the author

Chemische Gesellschaft Zürich

29. Mai 1968

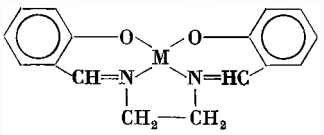
Dr. F. Calderazzo (Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologny/Geneva, Switzerland), *Organometallic Derivatives of Schiff's Base Metal Complexes*

Stable organometallic derivatives of transition metals may be classified into five main types:

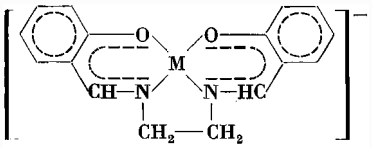
a) Those containing π-acceptor ligands (CO, PR_3, 2,2′-dipyridyl);
b) Cyclopentadienyls and cyclopentadienyl carbonyls;
c) Octahedral d^3 configurations ($Cr(C_6H_5)_3 \cdot 3$ THF, $[Cr(CH_2C_6H_5)(H_2O)_5]^{2+}$);
d) Octahedral low-spin d^6 configuration (vitamin B_{12} alkyls, $[CoR(CN)_5]^{3-}$, bis(dimethylglyoximato)-alkylcobalt (III) derivatives);
e) d^0 configurations (titanium(IV) alkyls).

The reasons for the thermal stabilities of these organometallic derivatives may be different from one type to the other and only tentative explanations for the reluctance of some of the known types to give metal-carbon fission can be given.

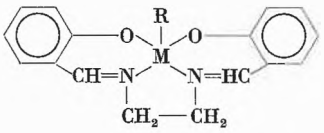
Among the complexes of type d) an important position is occupied by the vitamin B_{12} alkyls and the dimethylglyoximato derivatives[1]. These are compounds containing four nitrogen donor atoms in a planar arrangement around the central metal atom. The research of the last few years in our Laboratories [2–4] and elsewhere [5–7] has shown the possibility of obtaining stable organometallic derivatives of Schiff's base metal complexes, i.e. with a presumably coplanar coordination of two nitrogens and two oxygens around the metal.



(I)



(II)



(III)

The starting materials for this investigation have the basic structure (I), their systematic name is N,N′-ethylenebis(salicylideneiminato)metal(II), hereinafter abbreviated as MSaEn, in which M is a first-row transition metal.

One of the standard methods in organometallic chemistry to achieve the formation of a metal-carbon bond is by reaction of a reduced anionic metal complex with an alkyl or an acyl halide. In this particular case this amounts to carrying out the following reaction:

$$[\text{MSaEn}]^- + \text{RX} \rightarrow \text{X}^- + \text{R-MSaEn} \qquad (1)$$

The $[\text{MSaEn}]^-$ anions (II), were prepared by sodium reduction of the complexes in tetrahydrofuran as solvent. One-electron reductions were successfully obtained in the case of iron[4], cobalt[2,3,5,7] and nickel[4]. In the case of copper[4] only reduction to the bright-red dianion could be observed. In the case of cobalt, infrared and magnetic susceptibility data suggest a considerable delocalization of the negative charge into the organic ligand. The organometallic derivatives obtained by reaction (1) have the basic structure shown in (III). Alkyl derivatives of cobalt[2,3,7] (III) of formula R-CoSaEn and R-CoSaEn.L in which L is water or pyridine have been synthesized and characterized. Very recently similar organometallic derivatives of iron were prepared[4]. The reaction of benzyl chloride with blue-green solutions of $[\text{FeSaEn}]^-$ led to the formation of the brown $C_6H_5CH_2$-FeSaEn. The latter represents one of the very few known examples of organometallic derivatives of iron (III). Magnetic susceptibility data have shown the compound to be high-spin.

Summarized by the author

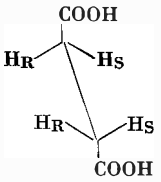
[1] G.N. Schrauzer, *Accounts of Chem. Res. 1* (1968) 97.
[2] F. Calderazzo und C. Floriani, *Chem. Comm. 1967*, 139.
[3] C. Floriani, M. Puppis und F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem. 12* (1968) 209.
[4] F. Calderazzo und C. Floriani, *Chem. Comm. 1968*, 417.
[5] G. Costa und G. Mestroni, *Tetrahedron Letters 1967*, 1783.
[6] G. Costa, G. Mestroni und L. Stefani, *J. Organometal. Chem. 7* (1967) 493.
[7] G. Costa, G. Mestroni und L. Stefani, *J. Organometal. Chem. 11* (1968) 333.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 29 mai 1968 à Lausanne

Dr. J. Rétey (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Mécanisme et stéréospécificité de la réaction de succinate déshydrogenase*

La succinate déshydrogenase (succinate: accepteur/oxydoreductase E.C.1.3.99.1) catalyse l'oxidation de l'acide succinique en acide fumarique en présence de différents accepteurs d'électrons. La déshydrogenation est stéréospécifique et se déroule selon un mécanisme d'élimination *trans*, dans lequel un atome H_R et un atome H_S liés aux carbones adjacents sont enlevés.



La succinate déshydrogenase catalyse en outre l'échange des atomes d'hydrogène du succinate avec les protons du milieu. En collaboration avec D. Arigoni, J.W. Cornforth, G. Ryback, J. Seibl, C. Veeger et W.P. Zeylemaker nous avons montré, que l'incubation dans l'eau lourde en présence d'enzyme, de fumarate, comme accélérateur, et de tampon mène à l'acide succinique (R)-monodeutéré et en plus petite quantité au dérivé dideutéré *meso*. Par la suite les succinates (R,R)-dideutéré, (R)-trideutéré et tetradeutéré apparaissent également. La cinétique du procédé d'échange a été étudié. Par l'intermédiaire d'un marquage au ^{14}C on a suivi cinétiquement la transformation du fumarate en succinate et dans une autre expérience, on a déterminé la dépendance d'incorporation de deutérium dans le succinate en fonction de la concentration de fumarate. On a pu en conclure que l'échange ne se déroule pas par la formation de fumarate libre, pas même dans le cas de l'échange simultané des atoms H_R et H_S. Il se produit vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe fumarate-enzyme.

Pour la réaction oxydative on a mesuré les effets isotopiques en utilisant les substrats stéréospécifiquement deutérés. On a trouvé que l'enlèvement des atomes D_R est accompagné d'un effet isotopique de 6 environ et que celui de l'enlèvement des atomes D_S est d'environ 1,5. Cette différence peut être utilisée pour la détermination de la configuration des acides succiniques marqués stéréospécifiquement.

En se basant sur ces résultats on a discuté un mécanisme plausible du processus d'échange. *Autoréféré*

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. ERWIN SCHANDA, Assistent am Institut für angewandte Physik, wurde mit einem Lektorat für angewandte Physik betraut. – Prof. Dr. ALEXANDER VON MURALT, ordentlicher Professor für Physiologie und Direktor des Physiologischen Instituts, ist in den Ruhestand getreten.

Universität Neuenburg. Dr. FRANÇOIS SIGRIST wurde zum ordentlichen Professor für Mathematik ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. WALTER KELLER-SCHIERLEIN, Dozent für Chemie der Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, den Titel eines Professors verliehen.

Ehrung. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie ernannte an ihrer Generalversammlung Prof. Dr. A. GUYER, Zürich, zum Ehrenmitglied.

Informations Informationen Notizie

ILMAC 68. Die ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die vom 9. bis 14. September 1968 in Basel durchgeführt wird, übertrifft ihre Vorgängerinnen der Jahre 1959, 1962 und 1966 sowohl in bezug auf ihre räumliche Ausdehnung als auch hinsichtlich der Beteiligung der Länder. 327 Aussteller belegen mit einer Nettostandfläche von annähernd 10000 m² das ganze Erdgeschoß und die beiden Obergeschosse des Neubaus Rosental der Schweizer Mustermesse. An der ILMAC 68 sind 272 Lieferwerke vertreten, so daß die Erzeugnisse von 518 Firmen aus 18 Ländern zugegen sein werden. Das ausführliche Programm der mit der ILMAC 68 verbundenen wissenschaftlichen Vortragsreihen, des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie, ist erschienen und kann beim Sekretariat der ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, bezogen werden.

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. Die Vortragstagung 1968 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft findet vom 6. bis 11. Oktober in Münster (Westfalen) statt. Anmeldungen und Auskunft: Geschäftsstelle der DGF, D-44 Münster/Westfalen, Diepenbrockstraße 32.

Organoblei- und Organozink-Tagung. Die zweite Internationale Konferenz über Organoblei- und Organozinkchemie wird am 8. und 9. Mai 1969 in Utrecht (Niederlande) abgehalten. Sie wird gemeinsam veranstaltet von der International Lead Zinc Research Organization, New York, und dem Organisch-Chemischen Institut TNO, Utrecht. Das Tagungsprogramm und Unterlagen für die Anmeldung sind ab September erhältlich. Interessenten sind gebeten, sich an den Organisationsausschuß der Konferenz, per A. JAARBEURS, Utrecht (Niederlande), zu wenden.

Korrosionsrisiko im Zusammenhang mit erhitzten Kunststoffen. In erhitztem Zustand geben gewisse Kunststoffe Gase ab, die auf Metalle stark korrosiv wirken. Dies kann bei Feuerausbrüchen zu schweren sekundären Schäden führen. In Stockholm findet am 25. April 1969 ein internationales Symposium zu diesem Thema statt, das folgende Gebiete behandeln soll: 1. Composition of gases from burning or heated plastic materials. – 2. Corrosion damage caused by plastic materials in connection with fires. – 3. Prevention of corrosion damage due to burning plastic materials. Vorgesehen sind zwei oder drei Übersichtsreferate gefolgt von kurzen Mitteilungen. Das Organisationskomitee nimmt Anmeldungen für Kurzvorträge bis zum 1. Oktober 1968 entgegen. Die Unterlagen für die Anmeldung und Teilnahme sowie weitere Auskünfte sind erhältlich bei der Swedish Fire Protection Association, Kungsholms Hamnolan 3, 11220 Stockholm K (Schweden).

Internationales Zentrum Turin für berufliche Weiterbildung technischer Fach- und Führungskräfte. Im «Turiner Internationalen Zentrum», das von der Internationalen Arbeitsorganisation ins Leben gerufen und durch freiwillige Zuwendungen von 7 internationalen Organisationen und 38 Ländern finanziert wird, wird ein in seiner Art einmaliges Projekt der Entwicklungshilfe verwirklicht. Es werden dort dreimonatige Kurse für Führungskräfte sowie sechsmonatige Kurse für technische Fachkräfte der verschiedenen Fachrichtungen durchgeführt, die speziell auf diesen Personenkreis in den Entwicklungsländern abgestellt sind. Zulassungsvoraussetzung ist neben der beruflichen Vorbildung eine mindestens fünfjährige praktische Erfahrung auf dem entsprechenden Fachgebiet, sowie für Techniker ein Alter von mindestens 25 und für Führungskräfte von mindestens 35 Jahren. Die Kosten betragen für den Dreimonatskurs $ 1850 und für den Sechsmonatskurs $ 3000. Die Mittel werden aus dem Fonds der Technischen Entwicklungshilfe der Vereinten Nationen, durch Stipendien von Internationalen Organisationen, von Regierungen, Unternehmerverbänden, Gewerkschaften und Einzelunternehmen aufgebracht. Seit der Aufnahme des Lehrbetriebes im Oktober 1965 haben mehr als 800 Stipendiaten aus 80 verschiedenen Ländern an Kursen teilgenommen. Nähere Auskunft erteilt das Internationale Zentrum Turin (CIPPT), 140 Corso Unità d'Italia, 10127 Turin (Italien).

GDCh-Fachgruppe «Makromolekulare Chemie». Die Mitglieder der Fachgruppe «Kunststoffe und Kautschuk» der Gesellschaft Deutscher Chemiker haben beschlossen, den Namen ihrer Fachgruppe zu ändern in GDCh-Fachgruppe «Makromolekulare Chemie». Der Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker hat der Namensänderung zugestimmt.

International Directory of Research and Development Scientists. Das Institut for Scientific Information (ISI) in Philadelphia bringt im Juli 1968 unter diesem Titel ein internationales Adreßverzeichnis von Autoren wissenschaftlicher und technischer Publikationen heraus, dessen Hauptteil etwa 125000 Namen und Adressen in alphabetischer Reihenfolge umfaßt. Ein geographischer Index erlaubt ferner die Lokalisation der einzelnen Wissenschafter nach Land/Staat/Stadt und ein weiteres Verzeichnis die Auffindung des Betriebes, in dem sie arbeiten. Die auf Grund der «Current Contents» zusammengestellten Listen sollen jährlich neu überarbeitet herausgegeben werden. Der Preis beträgt $ 60. Das Institute for Scientific Information, 325 Chestnut Street, Philadelphia, (Pennsylvania, 19106, USA), offeriert jetzt aber das «Directory» zu einem Einführungspreis von $ 47.50.

Internationaler Kongreß über grenzflächenaktive Stoffe. Vom 9. bis 13. September 1968 treffen sich in Barcelona (Spanien) zum fünften Male die interessierten Kreise aus über 30 Ländern, um die neusten Fortschritte, Erfahrungen und Ausblicke auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Stoffe auf internationaler Ebene zu diskutieren. Organisiert wird dieser Kongreß wiederum vom Comité International des Dérivés Tensio-Actifs (CID) unter der Schirmherrschaft der europäischen nationalen Komitees dieser Organisation. In drei Übersichtsreferaten (Dr. HAGGE, Deutschland; Professor LLOPPIS, Spa-

nien, und Professor REHBINDER, Rußland) werden aktuelle Probleme aus Forschung, Anwendung und Technik in ihren Zusammenhängen dargelegt. Über die neusten Entwicklungen auf dem Gebiet der Tenside wird in den Untergruppen «Chemie der grenzflächenaktiven Stoffe» (Prof. Dr. F. ASINGER) in etwa 40 Vorträgen, «Physik der grenzflächenaktiven Stoffe» (Professor P. DESNUELLE) in etwa 125 Arbeiten und «Praktische Anwendung der grenzflächenaktiven Stoffe» (Dr. J. CRUICKSHANK) in etwa 50 Publikationen referiert werden. Die Vorträge werden in gekürzter Fassung den Teilnehmern vor dem Kongreß zugestellt und in ausführlicher Form inkl. der Diskussionsbeiträge 1969 in 3 Bänden veröffentlicht. Alle Auskünfte über den Kongreß, zu dem bis heute bereits über 700 Anmeldungen vorliegen, erteilt das Secretaria del V. Congreso Internacional de la Detergencia, Avda. del Generalisimo Franco, 730, Apartado de Correos No. 9180, Barcelona-14 (España).

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

Programm der Vorträge des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie

Anläßlich der ILMAC 68, 4. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, vom 9. bis 14. September 1968 in Basel, führt der Schweizerische Chemiker-Verband das 2. Schweizerische Treffen für Chemie durch.

Begrüßung und Eröffnung

10.30 Montag, den 9. September 1968 Großer Saal

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

11.00 Dr. VICTOR H. UMBRICHT, Delegierter des Verwaltungsrates der CIBA AG, Basel:
Der Mensch im Zeichen des technischen Fortschritts

Eidgenössische Kommission für Lufthygiene

Montag, den 9. September 1968 Großer Saal

Probleme der Luftverunreinigung durch die Industrie

Vorsitzender: Prof. Dr. D. HÖGGER, Zürich

14.30 Einführung
14.45 Dr. H. BRETSCHER, J. R. Geigy AG, Basel:
Maßnahmen zur Verhinderung von Emissionen in der organisch-chemischen Industrie
15.45 Dr. E. A. J. MAHLER, Ministry of Housing and Local Government, London:
Air Pollution Control in the Environment of Industrial Establishments in the United Kingdom
16.45 Dipl. ing. chem. S. TÜRKÖLMEZ, J. R. Geigy AG, Schweizerhalle:
Emissions- und Immissionsüberwachung in der organischen chemischen Industrie

Dienstag, den 10. September 1968 Großer Saal

Vorsitzender: Prof. Dr. D. HÖGGER, Zürich

9.15 Dipl. ing. IR. H. EILERS, Volksgezondheit voor de Hygiene van het Milieu, Leidschendam (Niederlande):
Bekämpfung der Luftverunreinigung durch Erdölraffinerien
10.15 W. MUHLRAD, Département de dépoussiérage, Prat-Daniel, Rueil (France):
Lutte contre la pollution de l'atmosphère par les fours électrométallurgiques
11.15 Dr. H. EICHENBERGER, Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gipsfabrikanten, Zürich:
Die Staubbekämpfung in der Zementindustrie
14.30 Prof. Dr. D. HÖGGER, Eidgenössische Kommission für Lufthygiene, Zürich:
Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die Gesundheit des Menschen
15.30 Dr. E. BOVAY, Station fédérale d'essais de chimie agricole, Liebefeld-Bern:
Effets de la pollution de l'air sur les plantes
16.30 Prof. Dr. D. HÖGGER, Eidgenössische Kommission für Lufthygiene, Zürich:
Rechtsgrundlagen und Rechtsanwendung bei der Bekämpfung der Luftverunreinigung

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

Mittwoch, den 11. September 1968 Großer Saal

Vorsitzender: Dr. H. LEHNER, Forschungslaboratorium der A. Wander AG, Bern

9.15 Dr. H. BRANDENBERGER, Chemische Abteilung des Gerichtlich-Medizinischen Institutes der Universität, Zürich:
Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomisierung
9.55 Dr. H.-J. HÖFERT, Firma Carl Zeiß, Oberkochen (Württemberg, Deutschland):
Spektralphotometrie an Mikromengen
10.45 Dr. J. MAŠEK, Polarographisches Institut J. Heyrovský, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag:
Untersuchungen physikalisch-chemischer Eigenschaften organischer Verbindungen mittels polarographischer Methoden
11.35 Dr. M. KLARWEIN, Biochemische Abteilung der C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Tutzing (Deutschland):
Einfluß der Enzymspezifität auf die enzymatische Analyse

Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie

Mittwoch, den 11. September 1968 Großer Saal

Automation und Datenverarbeitung in der klinischen Chemie

Vorsitzender: Dr. M. ROTH, Laboratoire Central, Hôpital Cantonal, Genève

14.30 Begrüßung
14.35 Dr. R. H. H. RICHTER, Universitäts-Frauenklinik, Bern:
Einführung zum Thema
15.00 Dr. J. BIERENS DE HAAN, Hôpital Cantonal, Genève:
Analyse automatique continue, discontinue et analyse rapide: une étude critique
15.30 PD Dr. Dr. H. BÜTTNER, 1. Medizinische Klinik der Universität, Kiel (Deutschland):
Qualitätskontolle im automatisierten klinisch-chemischen Laboratorium

16.20 Prof. Dr. R. RICHTERICH, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, Bern:
Datenverarbeitung im klinischen Laboratorium
16.50 Dr. M. HJELM, Department of Clinical Chemistry, University Hospital, Uppsala (Sweden):
Data Processing in Clinical Chemistry. Handling of Data in the Laboratory
17.20 «Round Table»-Diskussion

Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft

Mittwoch, den 11. September 1968 Kleiner Saal

Meßmethoden in der Galvanotechnik

Vorsitzender: Dr. A. L. SABOZ, AG Brown, Boveri & Cie, Baden

9.30 Ing. W. GÜHRING, Stuttgart (Deutschland):
Die bedeutendsten Meßverfahren zur zerstörungsfreien Schichtdickenmessung und ihre praktische Anwendung
10.45 Dr. K. HEYMANN und R. ROLFF, Berlin:
Messung der Dehnung und der Makroeigenspannung von Metallschichten, die auf galvanischem oder chemischem Wege aufgetragen wurden
14.15 Ing.-Chim. dipl. J.-M. GIORIA, Laboratoire de Recherche de Sel-Rex International S.A., Genève:
Mesure de la porosité des couches protectrices
15.15 Dr. J. KORPIUN, Geislingen (Deutschland):
Stromverteilung in Elektrolyten – Streukraft, Stromblenden, Hilfsanoden in der Galvanotechnik

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie

Donnerstag, den 12. September 1968 Großer Saal

Fortschritte in der Radioisotopenanwendung und Strahlenmessung in der Chemie

Vorsitzender: Dr. P. TEMPUS, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen

9.00 Begrüßung durch den Vorsitzenden, Dr. P. TEMPUS
9.10 Dr. G. SCHULZE-PILLOT, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst (Deutschland):
Radioisotope beim Studium und in der Überwachung chemischer Prozesse
10.15 Dr. E. KOWALSKI, Landis & Gyr AG, Zug:
Der heutige Stand der flüssigen Szintillatoren in der Radioaktivitätsmessung
11.15 Dr. H. FIEDLER, Nuclear Diodes Inc., Prairie View (Ill., USA):
Einsatz von Halbleiterdetektoren für Radioaktivitätsmessungen in der Industrie

Vereinigung diplomierter Chemiker HTL

Donnerstag, den 12. September 1968 Kleiner Saal

Messung und Verarbeitung physikalisch-chemischer Meßgrößen in der chemischen Industrie

Vorsitzender: Dr. M. BRÖNNIMANN, Burgdorf

8.30 M. DETEMPLE, Jenaer Glaswerk Schott & Genossen, Mainz (Deutschland):
Meßwertgeber für elektrochemische Potentialmessung
9.30 F. OEHME, Polymetron, Glattbrugg:
Weiterentwicklung ionensensitiver Elektroden
10.30 E. GREUTER, Metrohm, Herisau:
Das Redoxpotential und seine Bedeutung; Meßwertgeber zu seiner Erfassung
11.30 HJ. KELLER, Metrohm, Herisau:
Die elektronische Erfassung und Verarbeitung physikalisch-chemischer Meßgrößen am Beispiel des pH-Wertes und des Redoxpotentials

Schweizerischer Chemiker-Verband

Donnerstag, den 12. September 1968 Großer Saal

Moderne Methoden der Stofftrennung

Vorsitzender: Prof. Dr. A. GUYER, ETH, Zürich

14.30 Dr. H. R. DINKELACKER, Luwa AG, Zürich:
Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-Filtrierung
15.30 PD Dr. B. BÖHLEN, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich:
Über spezielle Probleme der meßtechnischen Kennzeichnung von Schwebstoffen
16.30 Prof. Dr. E. STAHL, Institut für Pharmakognosie und analytische Phytochemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken:
Ein neues Thermo-Mikro-Verfahren in Kopplung mit der Dünnschichtchromatographie

Freitag, den 13. September 1968 Großer Saal

Vorsitzender: Prof. Dr. R. SIGNER, Universität Bern

9.30 Prof. Dr. P. VON TAVEL, Theodor-Kocher-Institut, Bern:
Methoden der multiplikativen Verteilung
10.30 Dr. A. GÄUMANN, Institut für technische Physik an der ETH-Außenstation Hönggerberg:
Zonenschmelzen
11.30 Dr. W. EICHENBERGER, Institut für Organische Chemie der Universität, Bern:
Stofftrennung durch Zentrifugierung im Dichtegradienten

Vorsitzender: Prof. Dr. P. VON TAVEL, Theodor-Kocher-Institut, Bern

14.30 PD Dr. K. HANNIG, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München (Deutschland):
Die Anwendung der trägerfreien kontinuierlichen Elektrophorese auf biochemische und cytologische Probleme
15.45 PD Dr. H. DETERMANN, Biotest-Serum-Institut, Frankfurt am Main (Deutschland):
Gelchromatographie – eine Methode zur Stofftrennung aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden

Schweizerische Gesellschaft für Automatik

Freitag, den 13. September 1968 Kleiner Saal

Erfahrungen mit Digitalrechnern für die Steuerung und Regelung verfahrenstechnischer Prozesse

Vorsitzender: Prof. Dr. P. PROFOS, ETH, Zürich

9.15 *Einführung*
9.30 Dr. F. LINSERT, Farbenfabriken Bayer AG, Werk Dormagen (Deutschland):
Automatisches Informationssystem für Produktionsbetriebe

Pause

11.00 S. M. ANDREW, ICI Ltd., Central Instrument Research Laboratory, Reading (England):
Digital Computers in the Design of a Complete Chemical Process

Diskussion

14.30 Dr. G. STROHRMANN, Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland):
Erfahrungen mit Prozeßrechnern in der chemischen Verfahrensindustrie; Voraussetzungen und Ergebnisse
15.30 Dr. D. W. GILLINGS, ICI Ltd., Whitchurch Hill, Reading (England):
Economic Aspects of the Application of Digital Computers for Process Optimization

Diskussion

Samstag, den 14. September 1968 Kleiner Saal

Vorsitzender: Prof. Dr. E. GERECKE, ETH, Zürich

9.00 Dr. O. SOVA, Österreichische Mineralölverwaltung, Wien:
Erfahrungen beim Einsatz eines Digitalrechners zur Erstellung von Anlagemodellen

10.00 Dr. K. CZEIJA, Wien:
Wirtschaftlichkeit der Anwendung von Digitalrechnern in der petrochemischen Industrie

Pause

11.15 Dr. M. RUTH, Cementwerke Vigier AG, Reuchenette:
Einsatz eines Prozeßrechners im Zementwerk Vigier

Diskussion

Unterlagen für die Anmeldung sowie alle Druckschriften über die ILMAC und das 2. Schweizerische Treffen für Chemie sind durch das Sekretariat der ILMAC, CH-4000 Basel 21, Telephon (061) 32 38 50, Telex 62 685 fairs basel, erhältlich.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1968, kumulativ für Januar bis April 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-April 1968	April 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-April 1967
Maschinen und Apparate	293 879	21,8	1 146 742	279 983	22,6	1 048 154
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	90 029	6,7	315 141	66 814	5,4	276 114
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 931	3,8	224 944	51 484	4,2	197 229
Diverse Fahrzeuge	11 595	0,9	42 143	8 591	0,7	29 094
Diverse Metalle	84 544	6,3	341 993	77 408	6,3	293 258
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	62 108	4,6	231 059	37 461	3,0	154 615
Uhren	164 963	12,2	650 989	185 829	15,0	652 182
Chemische Erzeugnisse	**296 467**	**22,0**	**1 148 560**	**264 170**	**21,3**	**1 038 473**
Textilien*	111 932	8,3	492 830	110 967	9,0	476 178
Erzeugnisse übriger Industrien	181 357	13,4	713 342	155 145	12,5	598 761
Total	1 347 805	100,0	5 307 743	1 237 852	100,0	4 764 058
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 8,9 %		+ 11,4 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-April 1968	April 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-April 1967
Maschinen und Apparate	152 613	10,1	585 543	155 005	10,7	588 023
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	72 775	4,8	304 012	68 226	4,7	272 207
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 130	2,1	126 768	35 606	2,5	125 396
Diverse Fahrzeuge	171 209	11,3	672 493	148 825	10,3	553 075
Diverse Metalle	157 854	10,4	625 605	149 742	10,3	630 865
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	61 492	4,1	258 421	47 412	3,3	229 964
Uhren	9 887	0,6	34 035	8 878	0,6	33 010
Chemische Erzeugnisse	**161 076**	**10,6**	**675 119**	**160 455**	**11,1**	**641 143**
Textilien*	143 003	9,4	604 386	141 421	9,8	613 239
Erzeugnisse übriger Industrien	555 777	36,6	2 244 810	532 079	36,7	2 090 345
Total	1 516 816	100,0	6 131 192	1 447 649	100,0	5 777 267
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 4,8 %		+ 6,1 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1968, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	April 1968	Total Jan.-April 1968	April 1967	Total Jan.-April 1967	April 1968	Total Jan.-April 1968	April 1967	Total Jan.-April 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4553	17635	4225	16412	14436	66662	14533	60166
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	102350	388248	84523	349301	51113	212807	55455	219034
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	68715	245495	55251	218117	11548	51479	9581	41406
Düngemittel	*31a*	195	656	418	935	1586	14462	1207	11992
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	59555	239105	53934	216372	11953	47992	12974	47078
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	12183	50112	11766	46407	7548	29969	6231	26060
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6537	26848	5500	21937	4496	18981	4457	16399
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	682	2695	722	2582	1786	7016	1771	6407
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	268	1132	373	1758	449	1631	644	1644
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	48	225	46	170	613	2533	461	2001
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	19521	97897	24671	89237	9232	41835	9226	35874
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	17047	62532	18279	61182	29666	118190	28712	112834
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	4813	15980	4462	14063	16650	61562	15203	60248
Total		296467	1148560	264170	1038473	161076	675119	160455	641143
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 12,2%	+ 10,6%			+ 0,4%	+ 5,3%		

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.

Iran

Gemäß Rundschreiben Nr. 3/47/N vom 23. März 1968 ist die Eröffnung von Akkreditiven und/oder die Registrierung von Aufträgen für die Einfuhr von Methylalkohol (Methanol) und Formaldehyd aus allen Ländern bis auf weiteres zulässig.

Ceylon

Seit dem 6. Mai 1968 werden für Deviseneinnahmen aus dem Export von Waren – mit einigen Ausnahmen – und aus bestimmten Kapitaltransaktionen sogenannte Devisenberechtigungsscheine ausgestellt. Wie man ergänzend erfährt, sind sämtliche Einfuhren nach wie vor an die Erteilung von Einfuhrlizenzen gebunden. Die Einfuhren werden aber nunmehr eingeteilt in Importe ohne und solche gegen Berechtigungsscheine. Ohne Berechtigungsscheine können u. a. Medikamente und Düngemittel eingeführt werden.

Kolumbien

Der Währungsrat hat mit Bescheid Nr. 5/68 vom 9. Mai 1968 die Einfuhrlizenzpflicht u. a. für chemische Erzeugnisse und Zubereitungen der Position 38.19 aufgehoben.

Argentinien

Laut Rundschreiben R. C. 352 vom 31. Mai 1968 der Zentralbank ist die Erstellung von Import-Vorausdepots für eine Reihe weiterer Waren nicht mehr erforderlich. Hierunter fallen u. a. pharmazeutische Rohstoffe und Drogen, medizinische Apparate und Düngemittel.

Nigeria

Gemäß einer behördlichen Verfügung vom 29. April 1968 wird bei der Einfuhr von Waren neben dem Zoll ein Wiederaufbauzuschlag von 7,5% vom Wert erhoben.

Dänemark

Die dänische Mehrwertsteuer ist mit Wirkung ab 1. April 1968 von 10% auf 12,5% erhöht worden. Durch diese Maßnahme dürfte die Preisverteuerung ungefähr 2 bis 3% betragen.

Neuseeland

Das neue Einfuhrprogramm (1. Juli 1968/30. Juni 1969) sieht wesentliche Erleichterungen für Einfuhren vor. So wurden u. a. verschiedene Chemikalien von der Einfuhrlizenzpflicht befreit.

Indonesien

Die indoneisische Zentralbank hat am 1. Juni 1968 ihre Tätigkeit als Geschäftsbank aufgegeben. Sie wird nur noch Notenbankfunktionen wahrnehmen sowie solche Geschäfte tätigen, die im unmittelbaren Zusammenhang mit Regierungsgeschäften stehen (Import, Export usw.).

Rhodesien

Der Sicherheitsrat der UNO hat über Rhodesien den totalen Wirtschaftsboykott verhängt und alle Mitglieder der UNO und der UN-Sonderorganisationen aufgefordert, ihre Einfuhren rhodesischer Waren und ihre Ausfuhren nach Rhodesien einzustellen.

Bolivien

Dem Erlaß über das Einfuhrverbot für bestimmte Waren ist zu entnehmen, daß der Import von Compuestos Organominerales y compuestos Heterociclicos (Pos. 29.31–29.37) verboten ist. Ebenso ist es grundsätzlich nicht mehr möglich, Waren der Position 30.02/1.03 sowie innerhalb der Position 30.03 der Unterpositionen 1.01, 2.01, 3.01, 4.01, 5.01, 6.01 und 99.01 einzuführen. Andere Produkte des Kapitels 30 (Productos farmaceuticos) bedürfen einer Einfuhrgenehmigung.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Von R. M. GARRELS und C. L. CHRIST. Collection monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. Chrétien. 352 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Relié 74 F. – Dieses Buch, eine um ca. 25% gekürzte Übersetzung des 1965 bei Harper und Row, New York, erschienenen *Solutions, Minerals and Equilibria*, versucht elementare Thermodynamik auf natürliche Umweltssysteme (Gesteine und Gewässer) anzuwenden. Methoden für die Darstellung von Gleichgewichten simultaner chemischer Prozesse werden entwickelt und zur Interpretation von geologischen Vorgängen verwendet. Neben der Diskussion thermodynamischer Voraussetzungen (Aktivitäts-Konzentrationsverhältnisse, Einfluß von Temperatur und Druck auf Gleichgewichte) und der Beschreibung experimenteller Methoden (Messung von *p*H- und Redox-Potential, Verwendung von ionenspezifischen Elektroden) enthält das Buch ausführliche Kapitel über Carbonatgleichgewichte, Komplexionen und Redox-Potential-*p*H-Diagramme. Ganz besonders wertvoll ist die Diskussion der Gleichgewichtsverhältnisse von Silikatmineralien. – Die amerikanische Originalfassung enthält zahlreiche numerische Beispiele und einfache Anwendungsaufgaben am Schluß der Kapitel. Sie wird dadurch auch für Nichtchemiker zu einem geschätzten autodidaktischen Text. Unverständlicherweise sind in der französischen Ausgabe diese Beispiele und Aufgaben der Kürzung geopfert worden. Auch für Referenzzwecke ist die französische Ausgabe wegen der starken Kürzung des Inhaltsverzeichnisses nur wenig mehr geeignet. – Dieses Buch ist ein unentbehrlicher Ratgeber für Naturwissenschaftler, die am chemischen Verhalten der Mineralien im hydrologischen Kreislauf interessiert sind; wo das aus sprachlichen Gründen möglich ist, sollte der ungekürzten Originalfassung der Vorzug gegeben werden. *W. Stumm*

Allgemeine und physikalische Chemie II. Von W. SCHULZE. Sammlung Göschen, Band 698/698a. 222 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1968. Broschiert DM 5,80. – Der vorliegende II. Teil umfaßt die Kapitel: Heterogene Einstoffsysteme, Heterogene Mehrstoffsysteme, Elektrochemie, Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, Atombau, Elektronenhülle des Atoms und chemische Bindung. – Gegenüber der vorangehenden 5. Auflage hat sich der Umfang bei der Überarbeitung des Textes um 44 auf 222 Seiten erhöht. Daß trotzdem der Preis derselbe geblieben ist, wird dankbar von jenen zur Kenntnis genommen werden, denen das Bändchen von Nutzen sein kann, nämlich Studierenden der Chemie in ihren ersten Semestern und anderen, die sich am Rande ihres Studiums mit physikalischer Chemie zu befassen haben. Kleine Mängel, wie z. B. die Nichtberücksichtigung der Tatsache, daß man heute Atomgewichte nicht mehr auf Sauerstoff sondern auf $^{12}C = 12$ bezieht oder daß man die Transurane zusammen mit Th Pa und U im Periodischen System als Aktiniden zusammenfaßt, vermögen der Brauchbarkeit des Bändchens nicht wesentlich Abbruch zu tun. *K. Huber*

Energy Changes in Biochemical Reactions. Von I. M. KLOTZ. X + 108 Seiten. Academic Press, New York/London 1967. Gebunden $ 5.95. – Dieses kleine Buch stellt sich die Aufgabe, die Grundbegriffe der Thermodynamik auf der einfachsten möglichen – aber doch korrekten – Weise klar darzulegen und zu besprechen. Es ist für Studenten und für Biologen gemeint, und die zahlreichen Beispiele, die als Illustration dienen, sind somit aus biologischen Gebieten entnommen. – Die vorliegende zweite Version dieses Buches enthält eine Reihe von Übungen, die dem Leser zum tieferen Verständnis des Gebietes verhelfen. – Wer die klaren Vorlesungen und die wichtigen experimentellen Beiträge von Klotz kennt, ist nicht überrascht, daß diese kleine Monographie die sich vorgesetzten Ziele ohne unnötiges «one-upmanship» völlig erreicht. – Zum Erfolg dieses Buches wird auch das Vorhandensein einer broschierten Ausgabe beitragen. *G. Semenza*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Grundzüge der Radio- und Reaktorchemie. Von F. HECHT. X + 425 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968. Paperback DM 25,–.

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 5: *Alkanolamines to Antibiotics.* Von F. D. SNELL und C. L. HILTON. XII + 677 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 310 s.

Fatty Acids and Their Industrial Applications. Von E. S. PATTISON. XII + 390 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 8.00.

Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3. Herausgegeben von E. L. WALKER jr. XII + 449 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 22.75.

Phytopathologie und Pflanzenschutz, Band III. Herausgegeben von M. KLINKOWSKI, E. MÜHLE und E. REINMUTH. XVI + 865 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1968. Gebunden DM 94,–.

Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Von V. GUTMANN. VIII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1968. Gebunden DM 48,–.

Principles of Adsorption Chromatography. The Separation of Nonionic Organic Compounds. Von L. R. SNYDER. Chromatographic Science Series, Vol. 3. XVI + 413 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.50.

Molecular Orbital Theories of Bonding in Organic Molecules. Von R. L. FLURRY, jr. Applied Quantum Chemistry Series. X + 334 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.75.

Structural Chemistry and Molecular Biology. Herausgegeben von A. RICH und N. DAVIDSON. 907 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1968. Gebunden 94 s.

The Structure and Properties of Liquids. Discussions of the Faraday Society Nr. 43, 1967. 248 Seiten. Butterworths, London 1968. Gebunden £ 4 10 s.

Proceedings of the International Symposium on Atomic, Molecular and Solid-State Theory, held in Florida, January 1967. Herausgegeben von P. O. LÖWDIN. *International Journal of Quantum Chemistry*, Symposium Nr. 1, 1967. XVIII + 854 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Broschiert 328 s.

Progress in Nuclear Energy, Series IX, Vol. 8, Part 2: *Analytical Chemistry. Laser-Induced Spontaneous and Stimulated Raman Scattering.* Von C. J. SCHULER. Seiten 143 bis 237. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Broschiert 40 s.

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. IX. Part 2. *Polyunsaturated Acids.* Herausgegeben von R. T. HOLMAN. Seiten 159 bis 348. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Geheftet 75 s.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 8 1968 Pag. 325–352

Chemische Prozesse in natürlichen Gewässern*

Von W. Stumm** und E. Stumm-Zollinger

Harvard Universität, Cambridge (Mass.)

Summary

In order to obviate nature's complexity, simplified and manageable models (equilibrium models and steady state models) are used to illustrate the principal regulatory factors, that control the mineral composition of natural waters and in turn the composition of the atmosphere. Thermodynamic equilibrium models are shown to facilitate identification of the many variables and to establish chemical boundary conditions toward which aquatic environments must proceed, however slowly. The Gibbs phase rule is the basis for organizing and interpreting such models. The concentration of inorganic constituents in natural waters and the CO_2 pressure of the atmosphere are primarily regulated at the sea-sediment interface by reactions in which various aluminium silicates and $CaCO_3$ participate.

The time-invariant condition of a chemical reaction system, which is open to its environment may frequently be the idealized counterpart of a natural water, that is also an open and dynamic system with variable imputs and outputs of mass and energy. In natural waters organisms and their abiotic environments are interrelated and interact upon each other. Because of the continuous imput of solar energy (photosynthesis), necessary to maintain life, ecological systems are never in equilibrium, but in a balanced ecological system a steady state between production and destruction of organic material as well as between production and consumption of O_2 seems to be maintained, thus providing a constant surplus of O_2 in the atmosphere.

Stream pollution is interpreted as a departure from a balance between photosynthetic activity, P, and respiratory activity, R. The variations in concentrations of algal nutrients, that are observed can be explained in terms of the stoichiometry of the formal P–R reactions. In lakes, the continuous sequence of nutrient assimilation and mineralization of organic matter accompanied by the physical cycle of circulation and stagnation leads to a retention of the fertilizing constituents and to eutrophication.

Stream pollution control consists not only of waste treatment; it is primarily necessary to attempt to restore the P–R balance; among the possibilities for control in addition to chemical treatment for phosphate removal from wastes, are various physical and biological means of stream management directed toward reducing the relative detention time of fertilizing elements.

Einleitung

Natürliche Gewässer erhalten ihre chemische Zusammensetzung auf Grund von Reaktionen, die das Wasser mit Festkörpern, Gasen und Flüssigkeiten eingeht, mit denen es im hydrologischen Kreislauf zusammentritt. Art und Menge der im Wasser auftretenden chemischen Stoffe mögen vorerst zufällig erscheinen, können aber bei näherer Betrachtung der Umweltsgeschichte des Wassers zurückgeführt werden auf chemische Vorgänge an den Grenzflächen Gestein–Wasser und Atmosphäre–Wasser. Wir können uns etwa vorstellen, daß Ca^{+2} und Mg^{+2} von Carbonaten, Na^+ und K^+ von Feldspat und Glimmerton, Sulfat von Gips oder Pyrit sowie Phosphat und Fluorid von Apatit herrühren. Die Auflösungsprozesse sind weitgehend Säure-Base-Reaktionen. So kann in allererster Annäherung die Zusammensetzung des Meeres als das Resultat der Titration von Säuren der Vulkane mit Basen der Gesteine (Silicate, Oxyde, Carbonate)[1] interpretiert werden. Die Zusammensetzung von Süßwasser kann in ähnlicher Weise als Folge der Einwirkung von CO_2 der Atmosphäre auf die Mineralien dargelegt werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der wichtigen Bestandteile des Meerwassers und eines durchschnittlichen Süßwassers. Trotz Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung sind sich viele natürliche Wässer in bezug auf die Konzentration bestimmter Bestandteile ähnlich. Die meisten natürlichen Süßwasser haben einen pH zwischen 6,5 und 8,5. Die Konzentrationen anderer Komponenten variieren ebenfalls nicht mehr als um etwa das Hundertfache (Tabelle 1). Die Zusammensetzung des Meerwassers ist erstaunlich konstant, und die Wasser verschiedener Meere unter-

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung natürlicher Wässer

	Süßwasser Durchschnittliches Oberflächenwasser*	Zürichsee	Meerwasser
	$-\log M$	$-\log M$	$-\log M$
HCO_3^-	3,0 ($\pm$ 0,6)	2,9	2,6
Ca^{+2}	3,4 ($\pm$ 0,9)	2,9	2,0
H^+	6,5–8,5	7,6–8,4	8,1
H_4SiO_4	3,7 ($\pm$ 0,5)	4,4	4,1
Mg^{+2}	3,8 ($\pm$ 1,0)	3,6	1,3
Cl^-	3,7 ($\pm$ 1,0)	4,1	0,3
Na^+	3,6 ($\pm$ 1,0)	4,1	0,3

* Auf Grund von Angaben von D.A. Livingstone, *Data of Geochemistry, U.S. Geol. Survey Paper 440 G* (1953). Die Variationsbreite in Klammern schließt 80% der Gewässer ein.

[1] L.G. Sillen, in *Oceanography*, M. Sears ed., Amer. Acad. Arts and Sciences, Washington 1961.

* Diese Arbeit wurde teilweise vorgetragen von W. Stumm an den Sitzungen der Berner Chemischen Gesellschaft (27. Oktober 1967) und der Zürcher Chemischen Gesellschaft (8. Mai 1968).

** Zur Zeit Gastprofessor am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.

scheiden sich nur wenig voneinander. Noch erstaunlicher mag es scheinen, daß die Zusammensetzung der Meere während der letzten 100 Millionen Jahre wohl konstant geblieben ist[2]. In dieser Diskussion soll versucht werden, anhand einiger weniger Beispiele Mechanismen zu erläutern, die die chemische Zusammensetzung natürlicher Wässer regulieren. Die Rolle, die die Organismen dabei spielen, ist in diese Betrachtungen einbezogen. Aus der Wechselwirkung zwischen Organismen und ihrer abiotischen Umwelt werden ferner einige Gesichtspunkte des Gewässerschutzes abgeleitet.

In unserm Versuch, die realen Systeme zu verstehen, werden wir von der Kompliziertheit der Natur abstrahierte und überblickbare idealisierte Modelle verwenden. Das einfachste Modell, das zur Beschreibung von Vorgängen, die die Wasserzusammensetzung bestimmen, dient, ist das thermodynamische *Gleichgewichtsmodell.* In diesem Modell greifen wir ein Stück der realen Natur heraus und betrachten es als ein geschlossenes System unter isothermischen und isobaren Bedingungen. Wir ignorieren dabei Zufluß und Wegfluß von Energie und Masse. Häufig wird das thermodynamische Gleichgewicht in natürlichen Wässern allerdings nicht erreicht. Trotzdem kann das Gleichgewichtsmodell die Grenzbedingungen eines wässerigen Systems umschreiben. Gewisse Vorgänge im Wasser lassen sich besser auf ein *Steady-State-Modell* zurückführen. Dieses beschreibt offene Systeme, deren innere Zusammensetzung stationär (zeitunabhängig) bleibt, weil die Veränderungen durch Zufluß, Reaktionen und Abfluß sich gegenseitig aufheben. Auf der Basis des Steady-State-Modells kann z.B. der Einfluß der Organismen auf die Zusammensetzung von Wasser und Atmosphäre betrachtet werden.

Gleichgewichtsmodelle

Viele Bestandteile der Erdkruste, vor allem Eruptivgesteine, sind thermodynamisch unstabil. Sie reagieren mit Wasser und CO_2, z.B.

In diesen Gleichungen steht $H_2CO_3^*$ für die analytische Summe von $CO_2(aq)$ und H_2CO_3. Die in den schematischen Reaktionsgleichungen (1–4) verwendeten stöchiometrischen Formeln sind idealisiert, die genaue Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Phasen ist nicht bekannt. Reaktionszwischenprodukte und die Bildung von festen Lösungen sind nicht berücksichtigt.

Während $CaCO_3$ sich kongruent auflöst, stellt der Verwitterungsvorgang der Aluminiumsilicate eine inkongruente Auflösung dar. Ähnlich, wie bei der Auflösung von $MgCO_3(s)$ in destilliertem Wasser durch «Hydrolyse» $Mg(OH)_2(s)$ gebildet wird, entstehen bei den Verwitterungsprozessen von Aluminiumsilicaten hydrolytische Produkte, die in der Regel mehr Aluminium enthalten als die Ausgangsprodukte. Die inkongruente Auflösung ist ein langsamer Prozeß; in der Umwandlung der Feldspate müssen die tetraedrischen Aluminiumbindungen gebrochen werden, bevor eine Umgruppierung in eine 6-Koordination (Kaolinite) stattfinden kann.

Löslichkeit

Die Kenntnis der thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse der Mineralien ist eine wichtige Voraussetzung, um Grenzbedingungen im Kreislauf der Gesteine festzulegen, um voraussagen zu können, welche Bedingungen (T, P, p_{CO_2} usw.) zur Auflösung oder zur Bildung von Mineralien führen. Während Löslichkeitsprodukte von Carbonaten und vielen Oxyden und Hydroxyden bekannt sind, fehlen präzise Angaben über die freien Bildungsenthalpien von Aluminiumsilicaten. Diese müssen durch Extrapolation aus Gleichgewichtsuntersuchungen bei hohen Temperaturen und aus geochemischen Beobachtungen abgeschätzt werden. In Tabelle 2 sind die Gleichgewichtskonstanten, die wir für unsere Modellrechnungen verwenden, aufgeführt[3]. Die Konstanten der Aluminiumsilicate basieren im Prinzip auf den Untersuchungen bei 300 bis 400 °C von Hem-

$$\underset{\text{Calcit}}{CaCO_3(s)} + H_2O = Ca^{+2} + HCO_3^- + OH^- \qquad (1)$$

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3^* = Ca^{+2} + 2\,HCO_3^-$$

$$\underset{\text{Albit}}{NaAlSi_3O_8(s)} + 5\tfrac{1}{2}\,H_2O = Na^+ + OH^- + 2\,H_4SiO_4 + \tfrac{1}{2}\,\underset{\text{Kaolinit}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)} \qquad (2)$$

$$NaAlSi_3O_8(s) + H_2CO_3^* + 4\tfrac{1}{2}\,H_2O = Na^+ + HCO_3^- + 2\,H_4SiO_4 + \tfrac{1}{2}\,Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$$

$$\underset{\text{Anorthit}}{CaAl_2Si_2O_8(s)} + 3\,H_2O = Ca^{+2} + 2\,OH^- + \underset{\text{Kaolinit}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)} \qquad (3)$$

$$CaAl_2Si_2O_8(s) + 2\,H_2CO_3^* + H_2O = Ca^{+2} + 2\,HCO_3^- + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$$

$$\underset{\text{Montmorillonit}}{3\,Ca_{0,33}Al_{4,67}Si_{7,33}(OH)_4(s)} + 2\,H_2CO_3^* = Ca^{+2} + 2\,HCO_3^- + 8\,H_4SiO_4 + 7\,\underset{\text{Kaolinit}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)} \qquad (4)$$

[2] F.T. Mackenzie und R.M. Garrels, *J. Sed. Petrol. 36* (1966) 1075 und *Amer. J. Sci. 264* (1966) 507.

[3] W. Stumm und J.O. Leckie, *Environm. Sci. & Techn. 1* (1967) 299.

Tabelle 2. Verwendete Gleichgewichtskonstanten

				log K (25 °C)
1)	Na-Feldspat (s) + H^+ + 4½ H_2O	=	½ Kaolinit (s) + 2 H_4SiO_4 + Na^+	− 1,9
2)	3 Na-Montmorillonit (s) + 11½ H_2O + H^+	=	3½ Kaolinit (s) + 4 H_4SiO_4 + Na^+	− 9,1
3)	Ca-Feldspat (s) + 2 H^+ + H_2O	=	Kaolinit (s) + Ca^{+2}	+ 14,4
4)	3 Ca-Montmorillonit (s) + 2 H^+ + 23 H_2O	=	7 Kaolinit (s) + 8 H_4SiO_4 + Ca^{+2}	− 15,4
5)	Kaolinit (s) + 5 H_2O	=	Gibbsit (s) + 2 H_4SiO_4	− 9,4 **
6)	SiO_2 (amorph) + 2 H_2O	=	H_4SiO_4	− 2,7
7)	$CaCO_3$ (s) (Calcit)	=	Ca^{+2} + CO_3^{-2}	− 8,3
8)	HCO_3^-	=	H^+ + CO_3^{-2}	− 10,3
9)	CO_2 (g) + H_2O	=	H^+ + HCO_3^-	− 7,8
10)	CO_2 (g) + H_2O	=	$H_2CO_3^*$	− 1,5

Ca-Feldspat (Anorthit)	=	$CaAl_2Si_2O_8$
Na-Feldspat (Albit)	=	$NaAlSi_3O_8$
Na-Montmorillonit	=	$Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$
Ca-Montmorillonit	=	$Ca_{0,33}Al_{4,67}Si_{7,33}O_{20}(OH)_4$
Kaolinit	=	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Gibbsit	=	$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
$H_2CO_3^*$	=	CO_2 (aq) + H_2CO_3

** *cf.* GARRELS und CHRIST[9]

LEY[4,5,6]. Andere Autoren[7,8,9,10] haben andere Gleichgewichtskonstanten und zum Teil andere stöchiometrische Formeln vorgeschlagen. Trotz den beträchtlichen Unsicherheiten in den thermodynamischen Stabilitätswerten können Gleichgewichtsrechnungen behilflich sein, um die Faktoren, die die chemischen Prozesse in natürlichen Gewässern regulieren, besser erfassen und verstehen zu können (Abb. 1). Für die Gleichgewichtsrechnungen müssen die unabhängigen Beziehungen und alle Variablen definiert sein.

Die Pufferung

Es wurde bereits ausgeführt, daß die *p*H-Werte natürlicher Gewässer wenig variieren. Die Pufferung des *p*H kann nun nicht lediglich auf die im Wasser gelösten Carbonatbestandteile (CO_2, HCO_3^-, CO_3^{-2}) zurückgeführt werden, da deren Konzentration einige Millimoles/Liter nicht übersteigt[1]. Der Beitrag der gelösten Carbonatbestandteile an der Gesamtpufferintensität des Wassers ist somit gering. Von größerer Bedeutung für die *p*H-Pufferung sind heterogene Säure-Base-Reaktionen (Reaktionen 1–4).

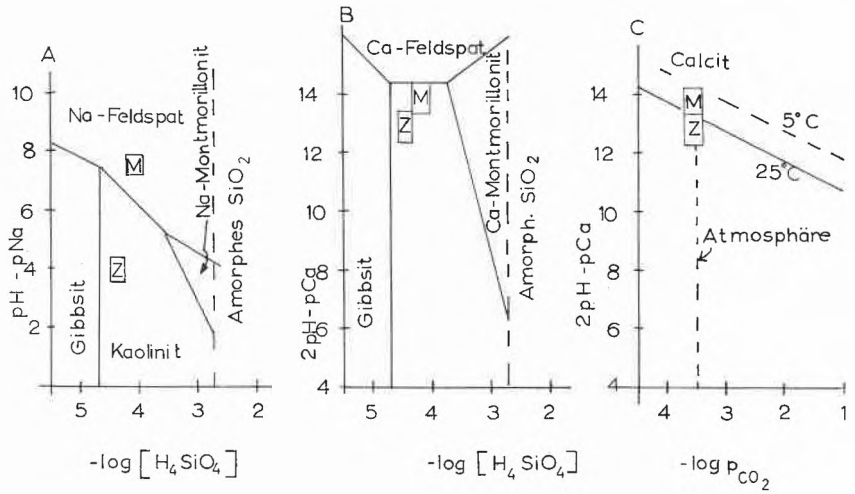


Abb. 1. Prädominanzdiagramme. Die Diagramme veranschaulichen die in Tabelle 2 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten. Sie zeigen z. B., unter welchen Bedingungen sich Feldspate (Diagramme A und B) in Kaolinit, Montmorillonit oder Gibbsit umwandeln. In einer typischen Verwitterungsreaktion wird aus Feldspaten (bei Zunahme von $[Na^+]/[H^+]$ und $[Ca^{+2}]/[H^+]^2$) Kaolinit gebildet. Durch Anreicherung der dabei frei werdenden Kieselsäure kann Kaolinit in Montmorillonit umgewandelt werden. Das Calcit-Löslichkeitsgleichgewicht (C) reguliert entsprechend dem CO_2-Partialdruck das Verhältnis $[Ca^{+2}]/[H^+]^2$. Zum Vergleich sind die Zusammensetzungen des Meerwassers, M, und des Zürichseewassers, Z, angegeben

Die Pufferintensität β drückt die *p*H-Änderung, dpH, aus, die durch Zugabe einer Säure, dC_A, (oder einer Base) zu einem System von konstantem c_j hervorgerufen wird:

$$\beta_{c_j} = d\,C_A / d\,p\mathrm{H} \qquad (5)$$

[4] J. J. HEMLEY, *Amer. J. Sci. 257* (1959) 241.
[5] J. J. HEMLEY, C. MEYER und D. H. RICHTER, *U. S. Geol. Survey Paper 424D* (1961) 338.
[6] J. J. HEMLEY und R. W. JONES, *Econ. Geol. 59* (1964) 538.
[7] H. D. HOLLAND, *Proc. Nat. Acad. Sci. 53* (1965) 1173.
[8] J. R. KRAMER, *Geochim. Cosmochim. Acta 29* (1965) 921.
[9] R. M. GARRELS und C. L. CHRIST, *Equilibres des Minéraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villards, Paris 1967.
[10] J. H. FETH, C. E. ROBERSON und C. E. POLZER, *U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1535-I* (1964).

Wir können z. B. vergleichen: die Pufferintensität einer Carbonatlösung, β_{C_T} (Lösung von konstanter Konzentration an Carbonatbestandteilen, $C_T = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}]$), einer Carbonatlösung im Gleichgewicht mit Calcit, $\beta_{CaCO_3(s)}$, einer Carbonatlösung im Gleichgewicht mit einer Gasphase von konstantem CO_2-Gehalt, β_{pCO_2} und einer Lösung im Gleichgewicht mit Aluminiumsilicaten, $\beta_{An\text{-}Kaol}$ (Abb. 2). Analytisch kann die Pufferintensität berechnet werden, indem die Funktion von C_A für das entsprechende System in bezug auf pH differenziert wird[11,12]. In Abb. 2 wird die Pufferintensität der homogenen Lösung mit derjenigen verschiedener heterogener Systeme verglichen. Die Pufferintensität heterogener Systeme ist wesentlich größer als diejenige der homogenen Lösung. Das System Anorthit/Kaolinit weist im Gleichgewicht bei pH = 8 einen 1000-fach höheren Widerstand gegen pH-Veränderungen auf als das homogene Carbonatsystem. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, können gewisse Gleichgewichtssysteme im Prinzip eine unendliche Pufferintensität erreichen. Obschon berücksichtigt werden muß, daß heterogene Reaktionen, vor allem die Verwitterung von Aluminiumsilicaten, viel langsamer ablaufen als die Reaktionen in der Lösung, ist es offensichtlich, daß die H^+-Ionenpufferung natürlicher Gewässer von den mit ihnen im Kontakt stehenden Mineralien beeinflußt wird.

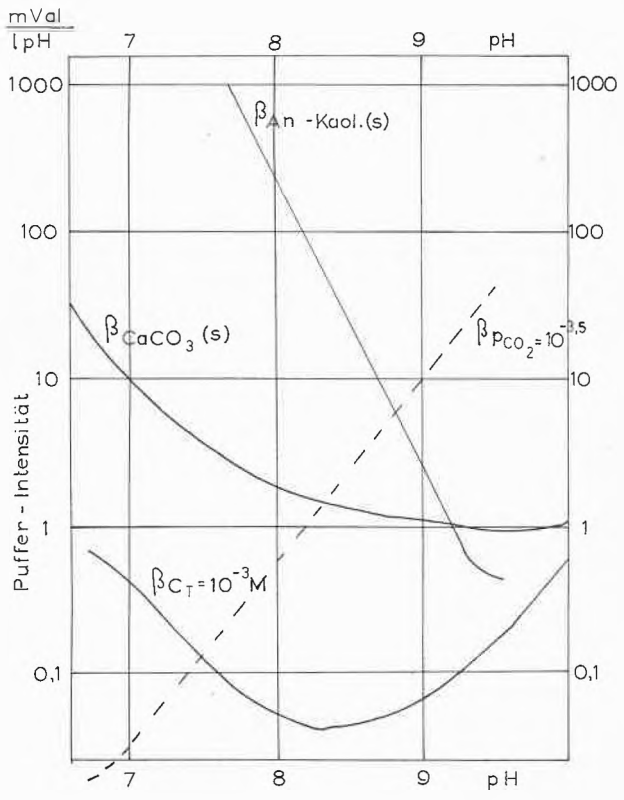


Abb. 2. Vergleich von Pufferintensitäten. Pufferintensitäten: β_{C_T} (millimolare Carbonatlösung), β_{CaCO_3} (Carbonatlösung im Gleichgewicht mit Calcit). β_{pCO_2} (Carbonatlösung im Gleichgewicht mit $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm, $\beta_{An\text{-}Kaol}$ (Lösung im Gleichgewicht mit Anorthit und Kaolinit)

In gleicher Weise, wie die H^+-Ionenkonzentration durch heterogene Gleichgewichte annähernd konstant gehalten wird, werden auch die Konzentrationen anderer gelöster Kationen und Anionen in natürlichen Gewässern durch heterogene Reaktionen gepuffert. Auch hier sind Untersuchungen über die Kinetik der Pufferungsreaktionen dringend nötig[13,14]. Während Reaktionen mit festen Carbonaten schneller verlaufen als mit Silicaten, sind es im Meer wahrscheinlich die letzteren, die über lange Zeiten den Gehalt des Wassers an anorganischen Stoffen bestimmen.

Die Phasenregel als Ordnungsprinzip

In Tabelle 3 sind einige Gleichgewichtssysteme als einfache Modelle natürlicher Gewässer zusammengestellt. Die Modelle können systematisch mit den aus den spezifizierten Komponenten bestehenden Phasen in geschlossenen Systemen aufgebaut werden[8,12,15]. Dabei sind aber die thermodynamischen Einschränkungen zu berücksichtigen. Die Gibbssche Phasenregel schränkt die Anzahl der Variablen, F (Freiheitsgrade), über die wir unabhängig verfügen können, ein auf Grund der Anzahl der Komponenten, C, und der Phasen, P:

$$F = C + 2 - P \qquad (6)$$

Im $CaCO_3$-Löslichkeitsmodell (Nr. 3, Tabelle 3) kann z. B. mit den Komponenten H_2O, CO_2 und CaO ein System mit den Phasen Calcit ($CaCO_3$[s]), wässerige Lösung und Gas (CO_2) aufgebaut werden. Der Phasenregel entsprechend müssen wir zwei Variable spezifizieren, um die Zusammensetzung des im Gleichgewicht stehenden Systems zu beschreiben. Nach Festlegung der Temperatur und eines Partialdruckes von CO_2 sind alle anderen Variablen ($[H^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{-2}]$, $[Ca^{+2}]$, $[OH^-]$, p[totaler Druck], Viskosität usw.) bestimmt. Die Zusammensetzung eines solchen Systems ist unabhängig von der Konzentration der Komponenten, solange die Phasen im Gleichgewicht koexistieren. Dementsprechend bleibt die Zusammensetzung einer solchen Lösung konstant, wenn Wasser (isotherme Verdünnung) oder etwa die Base $Ca(OH)_2$ zugegeben wird. Solche Systeme verhalten sich als Chemostaten oder pH-Staten[15].

Nach der Phasenregel muß für jede zusätzliche Komponente im System eine neue Phase postuliert oder eine zusätzliche Variable festgelegt werden. Das wird in

[11] W. J. Weber und W. Stumm, *J. Chem. & Eng. Data 8* (1963) 464.
[12] J. J. Morgan, in *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 1.
[13] R. M. Garrels, *Science 148* (1965) 69.
[14] R. M. Pytkowicz, *Geochim. Cosmochim. Acta 31* (1967) 63.
[15] L. G. Sillen, in *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 57.

Tabelle 3. Gleichgewichtsmodelle

	A: CO_2- und $CaCO_3$-Löslichkeitsmodelle			*B: Aluminiumsilicat und $CaCO_3$-Löslichkeitsmodelle*		
	1	2	3	4	5	6
Phasen	wässerige Lösung CO_2(g)	wässerige Lösung Calcit (s)*	wässerige Lösung CO_2(g) Calcit (s)	wässerige Lösung CO_2(g) Kaolinit Ca-Montmorillonit	wässerige Lösung CO_2(g) Kaolinit Ca-Montmorillonit Calcit	wässerige Lösung CO_2(g) Kaolinit Ca-Montmorillonit Calcit Ca-Feldspat
P	2	2	3	4	5	6
Komponenten	H_2O, CO_2	H_2O, CO_2, CaO	H_2O, CO_2, CaO	H_2O, CO_2, CaO, Al_2O_3, SiO_2		
C	2	3	3	5	5	5
F	2	3	2	3	2	1
Verfügbare Variablen**	$t = 25$ °C $-\log p_{CO_2} = 3{,}5$	$t = 25$ °C $-\log p = 0$* $[Ca^{+2}] = C_T$°	$t = 25$ °C $-\log p_{CO_2} = 3{,}5$	$t = 25$ °C $-\log p_{CO_2} = 3{,}5$ $8\,[Ca^{+2}] = [H_4SiO_4]$°	$t = 25$ °C $-\log p_{CO_2} = 3{,}5$	$t = 25$ °C
Zusammensetzung						
pH	5,7	9,9°°	8,3	7,4	8,3	9,0
$p\mathrm{HCO_3^-}$	5,7	4,1	3,0	3,9	3,0	3,4
pCa		3,9	3,3	4,2	3,3	3,7
pH_4SiO_4				3,2	3,6	3,7 $-\log p_{CO_2} = 4{,}5$

* Da in diesem System keine Gasphase vorhanden ist, wird die Kohlensäure wie eine nichtflüchtige Säure behandelt. Das gesamte System steht unter einem Druck von $p = 1$.

** Durch die Angabe des p_{CO_2} ist der totale Druck p bestimmt ($p = p_{CO_2} + p_{H_2O}$). Für die Berechnung werden Gleichgewichtskonstanten gültig für $p = 1$ verwendet. $C_T = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}]$.

° Als zusätzlich einschränkende Bedingung notwendig, um die Gleichgewichtszusammensetzung berechnen zu können. Andere Bedingungen können gewählt werden.

°° $p\mathrm{CO_3^{-2}} = 4{,}4$.

Tabelle 3B illustriert. Für Systeme mit gleichen Komponenten zieht die Zunahme der Zahl der koexistierenden Phasen eine Abnahme der Freiheitsgrade nach sich. Modell 4 gibt die Gleichgewichtszusammensetzung einer Lösung, die durch inkongruentes Auflösen von Calcium-Montmorillonit bei konstantem p_{CO_2} ($10^{-3{,}5}$ atm, entsprechend $p_{CO_2\text{ der Atmosphäre}}$) entstanden ist. Während für Modell 4 zusätzlich zur Angabe von Temperatur und Partialdruck von CO_2 eine stöchiometrische Konzentrationsbedingung postuliert werden muß, um das Gleichgewicht festzulegen, kann die Zusammensetzung von Modell 5, das eine Phase mehr hat, mit Hilfe der zwei unabhängigen Variablen (Temperatur und p_{CO_2}) berechnet werden. Im Modell 6 schließlich bleibt nur noch ein univariantes System ($F = 1$); nachdem die Temperatur festgelegt ist, ist nicht nur die Zusammensetzung der Lösung, sondern auch der Partialdruck des CO_2 (Manostat), d.h. die Konzentration des CO_2 in der Gasphase, bestimmt. Dieses Modell illustriert die Möglichkeit, daß der CO_2-Gehalt der Atmosphäre bestimmt wird in den Ozeanen durch die Koexistenz mehrerer Phasen ($P - C = 1$), die miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die Beispiele der Tabelle 3 sollen auch veranschaulichen, daß durch Auflösungsreaktionen Lösungen entstehen, die in bezug auf die Konzentrationen einiger wesentlicher Bestandteile natürlichen Wässern gleichen (vergleiche Tabelle 3 mit Tabelle 1). Die Luft in Böden kann als Folge der Respiration von Organismen bis zu einigen hundert Malen mehr CO_2 enthalten als die Atmosphäre ($10^{-3{,}5}$ atm). Dementsprechend sind die Konzentrationen der gelösten Bestandteile in Grundwässern höher als in Oberflächenwässern. In Modell 3 entspricht beispielsweise einem p_{CO_2} von 10^{-2} atm die Zusammensetzung: $p\mathrm{H} = 7{,}3$, $p\mathrm{Ca} = 2{,}8$ und $p\mathrm{HCO_3^-} = 2{,}5$.

Das Ozeanmodell von Sillen[15]

Die beschriebenen Modelle können erweitert werden; für jede zusätzliche Komponente entsteht entweder eine neue Phase oder eine zusätzliche Konzentrationsvariable. Sillen hat verschiedenstufige Gleichgewichtssysteme, unter anderem ein 9-Komponenten-System als Modell für die Ozeane, vorgeschlagen. Letzteres enthält HCl, H_2O, SiO_2, Al_2O_3, NaOH, KOH, MgO, CaO und CO_2. Die ersten zwei Bestandteile entsprechen den flüchtigen Substanzen, die aus dem Erdinnern kommen und zusammen mit den übrigen in den Eruptivgesteinen enthaltenen Komponenten an der Meeresbildung beteiligt sind. Die 9 Komponenten sind in Sillens hypothetischem Modell auf neun Phasen verteilt, nämlich wässerige Lösung, Quartz (SiO_2), vier Tonmineralien (Kaolinit, Chlorit, Illit [K-Glimmer] und Montmorillonit [Na-Montmorillonit]), ein Zeolit (z.B. Philipsit) und Calcit sowie eine Gasphase (CO_2[g]). Durch Festlegung der Temperatur sind bei Konstanthaltung von $[Cl^-]$ die Zusammensetzung des Meeres und der p_{CO_2} der Atmosphäre gegeben.

Vergleich von errechneten Modellwässern mit natürlichen Gewässern

Die Berechnungen der einfachen Gleichgewichtsmodelle ergeben Werte für $[HCO_3^-]$, $[Ca^{+2}]$, $[H^+]$ und $[H_4SiO_4]$, die denen natürlicher Gewässer entsprechen. Modell 5 z.B. kann erweitert werden durch «Zugabe» von einem Magnesium-Aluminiumsilicat, von K-Glimmer, von Apatit usw., um ein Wasser zu synthetisieren, das weitgehend dem Zürichseewasser gleicht (Tabelle 1).

Wir wissen aber, daß das Wasser des Zürichsees in vieler Hinsicht keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat. In Abb. 3 wird die Sättigung des Zürichseewassers in bezug auf Calcit ($CaCO_3$) als eine Funktion der Temperatur dargestellt, d.h. für die Reaktion

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) = Ca^{+2} + 2\,HCO_3^- \qquad (7)$$

werden die aus analytischen Daten[16] im Zürichsee gefundenen Konzentrationsquotienten mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (ausgezogene Linie) verglichen. Die Abbildung zeigt, daß das Zürichseewasser in bezug auf $CaCO_3$ bei hoher Temperatur übersättigt und bei tiefer Temperatur untersättigt ist. Dementsprechend wird in den oberen Wasserschichten $CaCO_3$ ausgeschieden, das sich zum Teil in den unteren Wasserschichten wieder auflöst. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand wird unter anderem verursacht durch die Photosynthese (*p*H-Erhöhung) in den oberen Schichten und durch die Respirationsvorgänge (*p*H-Erniedrigung) in den tieferen Schichten. Trotz diesen Abweichungen vom Gleichgewicht sind die Auflösungs- und Fällungsreaktionen von $CaCO_3$ für die Festlegung der Zusammensetzung und für die Pufferung des Zürichseewassers entscheidend (Abb. 4). In ähnlicher Weise sind Reaktionen mit Feldspaten, Kaoliniten und Glimmern an der Regulierung der chemischen Zusammensetzung des Wassers beteiligt. Kaolinite, Glimmertone (Muskowit und Biotit), Aluminiumsilicate und Chlorite treten neben $CaCO_3$ und Opal (SiO_2) in schweizerischen Seen auf[18, 19]. Algennährstoffe, wie z.B. Phosphat und Ammonium-Ionen, nehmen an heterogenen Reaktionen (Austauschreaktionen mit Tonmineralien und Fällung von Phosphoriten oder Apatiten) teil. Obschon nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob das Seewasser in bezug auf die Phosphatlöslichkeit von Apatiten $[Ca_{10}(PO_4)_3(OH)_2$ oder $Ca_{10}(PO_4)_3F_2]$ gesättigt ist, besteht kein Zweifel, daß Phosphate in den Sedimenten angereichert werden. Dementsprechend muß angenommen werden, daß der Phosphatgehalt des Wassers durch Reaktionen an der Grenzfläche Sediment–Wasser beeinflußt wird. Auf keinen Fall kann die Konzentration von Phosphat in einem See einfach aus Angaben über Zufluß und Wegfluß berechnet werden.

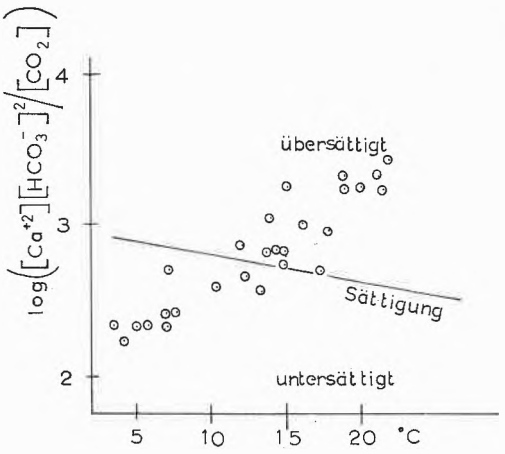


Abb. 3. Sättigung des Zürichseewassers mit Calcit. In den oberen Schichten (höhere Temperaturen) wird Calcit ausgefällt, das zum Teil in den unteren Schichten wieder aufgelöst wird

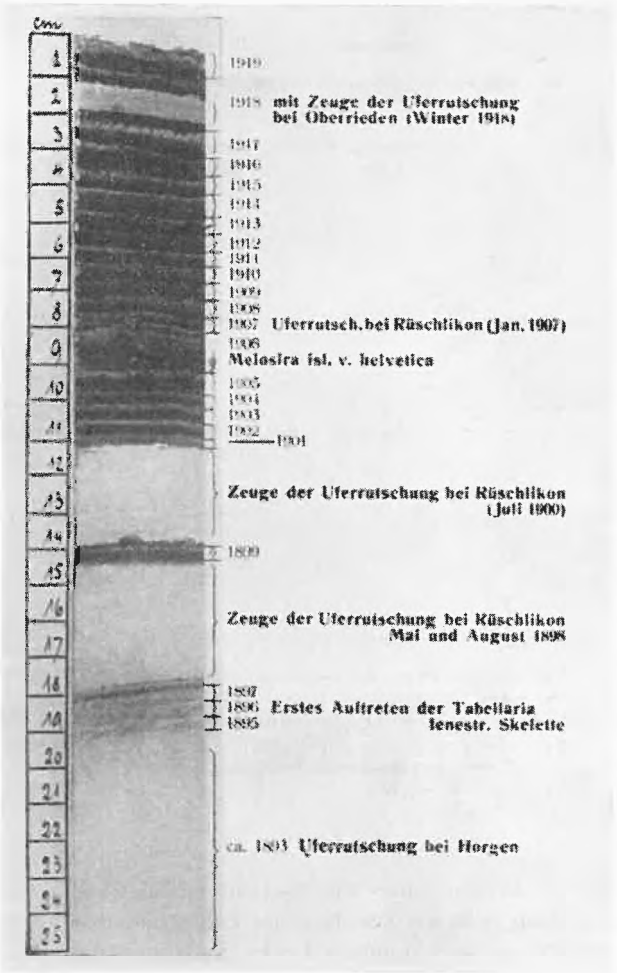


Abb. 4. Geschichtete Sedimente aus dem Zürichsee (1895–1919). Nach F. NIPKOW[17]. Die Schichtfolgen entstehen vornehmlich durch sommerliche Ablagerung von $CaCO_3$ (Übersättigung von $CaCO_3$ durch photosynthetisch bedingte *p*H-Erhöhung) und Anreicherung im Winter von unter anaeroben Bedingungen abgelagertem, schwarzes Eisensulfid enthaltendem Schlamm

[16] P. ZIMMERMANN, *Schweiz. Z. Hydrol. 23* (1962) 342.

[17] F. NIPKOW, *Z. Hydrol. 1* (1920) 101.

[18] G. MÜLLER und G. TIEZ, *N. Jb. Mineralog. Abh. 105* (1966) 41.

[19] G. MÜLLER, *Naturwiss. 53* (1966) 237.

Auch das Wasser der Meere ist nicht in einem Gleichgewichtszustand. Trotzdem können auch hier wieder die Gleichgewichtsmodelle veranschaulichen, daß Reaktionen mit verschiedenen Tonmineralien, wie z. B. Illite, Chlorite und Montmorillonite, zusammen mit Calcit an der Regelung der Ionenverhältnisse im Meerwasser, an der $[H^+]$-Pufferung und an der Festlegung des CO_2-Partialdruckes der Atmosphäre von primärer Bedeutung sind.

Steady-State-Modelle

Das einfachste Modell zur Beschreibung eines offenen Systems ist der zeitunabhängige Stationärzustand. Da das Meer ein offenes System darstellt und in seiner wesentlichen chemischen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich über eine geologische Zeitspanne konstant geblieben ist, scheint es naheliegend, den Ozean im Sinne eines Steady-State-Modells zu interpretieren.

Die Aufenthaltszeit

Die Konzentration eines chemischen Bestandteiles im Meerwasser bleibt konstant, wenn dieser Bestandteil mit gleicher Geschwindigkeit dem Meere zugeführt wird, wie er durch Sedimentation aus dem Wasser verschwindet. Im *steady state* gilt für jedes Element die Gleichung:

$$(d[\mathrm{E}]/dt)_{\text{Zufuhr}} = (d[\mathrm{E}]/dt)_{\text{Sedimentation}} \qquad (8)$$

Die hauptsächlichste Zufuhr der Elemente zum Meer erfolgt durch die Flüsse. Die Geschwindigkeit der Entfernung durch Sedimentation wird durch die Geschwindigkeit der Prozesse, die die Elemente in unlösliche Form umwandeln, bestimmt. Die Reaktivität der Elemente beeinflußt deshalb die Zeit, die sie im Durchschnitt im Meerwasser verbringen. Die Aufenthaltszeit, τ, eines Elementes ist definiert als

$$\tau = \frac{[\mathrm{E}]}{d[\mathrm{E}]/dt}. \qquad (9)$$

Für die meisten Elemente sind ungefähre Aufenthaltszeiten festgelegt worden, entweder auf Grund von Abschätzungen über die Zufuhr durch Flüsse[20] oder durch Berechnungen aus den Sedimentationszeiten[21]. Die beiden Methoden führen zu erstaunlich ähnlichen Resultaten. Einige Beispiele von Aufenthaltszeiten sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Elemente, die in bezug auf ihre stabile unlösliche Form im Meer stark übersättigt sind (Fe, Al), haben kurze Aufenthaltszeiten (entsprechend der für die Meeresdurchmischung benötigten Zeit). Nicht reaktionsfähige Elemente (Na, Li) sind untersättigt in ihrer unlöslichen Form und haben außerordentlich lange Aufenthaltszeiten, während mittlere Aufenthaltszeiten (10^4 bis 10^6 Jahre) für Elemente gelten (Cu, Zn), deren stabile Form im Meerwasser wenig Über- oder Untersättigung aufweist[22]. Daß Ca relativ lange im Ozean verweilt, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß im Meer, ähnlich wie im Zürichsee, in bezug auf Calcit die oberen Schichten übersättigt und die unteren Schichten untersättigt sind, d.h. das Ca^{+2}-Ion wird in der Regel mehrfach gefällt und wieder aufgelöst, bevor es endgültig in die Sedimente eingelagert wird. Die nachstehenden Beispiele mögen zur Interpretation der Aufenthaltszeiten von Mn und Si behilflich sein.

Tabelle 4. Aufenthaltszeiten einiger Elemente im Meer

Element [E]	Aufenthaltszeit Jahre	$-\log$ [E] M	Relative Übersättigung* $\log([\mathrm{E}]/[\mathrm{E}_{Gl}])$
Fe	$1{,}4 \times 10^2$	6,8	4–6
Al	$1{,}0 \times 10^2$	6,4	1
Mn	$1{,}4 \times 10^3$	7,0**	
Si	8×10^3	4,0	
Cu	5×10^4	7,3	0–2
Zn	2×10^5	6,8	-3 bis 0
Ca	8×10^6	2,0	$-0{,}4$ bis $+0{,}5$
Na	$2{,}6 \times 10^8$	0,35	

* *cf.* SCHINDLER[22]. SCHINDLER hat folgende Festkörperphasen und damit im Gleichgewicht stehende lösliche Verbindungen angenommen: Fe: amorph. FeOOH(s) und α-FeOOH(s), $Fe(OH)_2^+$ und $Fe(OH)_4^-$; Al: α-$Al(OH)_3$(s), $Al(OH)_4^-$; Cu: CuO(s) und $Cu_{0,003}Me(II)O_{1,997}$(s), $CuCO_3$(aq); Zn: ZnO(s) und $Zn_{0,003}Me(II)O_{1,997}$(s), $ZnSO_4$(aq); Ca: $CaCO_3$(Calcit, s), Ca^{+2}.
** Vorhanden als Mn^{+2}; die stabile Phase ist MnO_2(s); relative Übersättigung $= 10^9$.

Die Kinetik der Mn(II)-Oxydation

Mn(II) ist thermodynamisch unstabil in Gegenwart von Sauerstoff. Trotzdem tritt Mn^{+2} in Gegenwart von Sauerstoff auf; es wird z. B. allgemein angenommen, daß das im Meerwasser gefundene Mn in der zweiwertigen Form vorliegt. Offensichtlich liegt hier ein Fall vor, bei dem sich das Gleichgewicht nicht genügend rasch einstellt. Die Kinetik der Mn(II)—O_2-Reaktionen ist kürzlich untersucht worden[23]. Die Oxydation von Mn(II) in verdünnter HCO_3^-—CO_3^{-2}-Lösung führt zu unlöslichen Oxydationsprodukten der Zusammensetzung $MnO_{1,3}$ bis $MnO_{1,5}$. Nur in stark alkalischen Lösungen (pH $\approx$ 12) sind Produkte mit einer Stöchiometrie von etwa $MnO_{1,9}$ beobachtet worden[24]. In Abb. 5 sind Resultate einiger kinetischer Experimente wiedergegeben. Das Ausmaß der Oxydation ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist stark pH-abhängig. Die kinetischen Resultate können im Sinne einer autokatalytischen Reaktion

$$-\frac{d[\mathrm{Mn(II)}]}{dt} = k_0[\mathrm{Mn(II)}] + k_a[\mathrm{Mn(II)}][\mathrm{MnO}_x] \qquad (10)$$

[20] J. F. W. BARTH, in *Theoretical Petrology*, J. Wiley, New York 1952.
[21] E. D. GOLDBERG und G. O. S. ARRHENIUS, *Geochim. Cosmochim. Acta 13* (1958) 153.
[22] P. W. SCHINDLER, in *Equilibrium Concepts in Natural Waters*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 196.
[23] J. J. MORGAN und W. STUMM, *Water Pollution Research II*, S. 103, Pergamon Press, New York 1965.
[24] J. J. MORGAN und W. STUMM, *J. Coll. Sci. 19* (1964) 347.

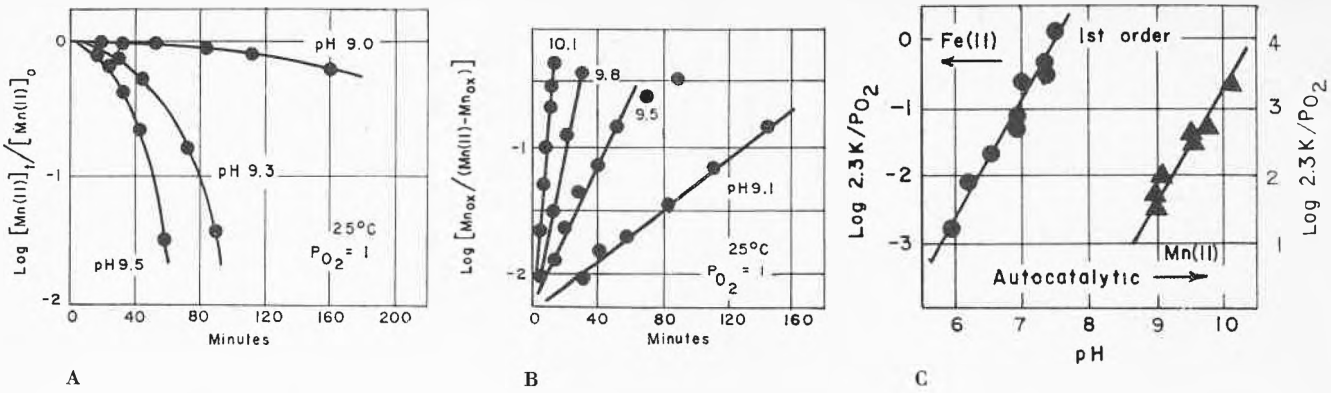


Abb. 5. Oxydation von Mn(II) durch Sauerstoff. Wie Abb. B zeigt, können die Resultate von A durch einen autokatalytischen Vorgang charakterisiert werden ($[Mn(II)]_0 = 4{,}5 \times 10^{-4}$ M; $[HCO_3^-] = 1{,}6 \times 10^{-3}$ M, $p_{O_2} = 1$ atm; 25 °C). In Abb. C wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffoxydation von Mn(II) mit der von Fe(II) verglichen (*cf.* MORGAN und STUMM[23])

interpretiert werden. Abb. 5c stallt den Einfluß des *p*H auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffoxydation von Mn(II) und zum Vergleich von Fe(II) dar. Obschon verschiedene Faktoren, die die Mn(II)-Oxydation in natürlichen Wässern beeinflussen, nicht genügend bekannt sind, kann man versuchen, auf Grund der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten die Kinetik der Oxydation für Ozeanverhältnisse ($[Mn(II)]_0 = 10^{-7}$, $p\mathrm{H} = 8$, $p_{O_2} = 0{,}2$ atm, $t = 5\,°\mathrm{C}$) abzuschätzen. Danach ist die Zeitspanne, die benötigt wird für die autokatalytische Oxydation von 90% des im Meer vorhandenen Mn(II), 600 bis 1000 Jahre. Diese rohe und wohl auch etwas unsichere Schätzung ist mit der Aufenthaltszeit von Mn im Meer vereinbar.

Die Synthese von Tonmineralien im Meer

Silicium, im Wasser als monomere Ortho-Kieselsäure bis zu einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ M löslich, ist eines der wenigen Elemente, das im Meerwasser in kleinerer Konzentration vorliegt als in den Süßwässern. Dementsprechend muß ein großer Teil des dem Ozean zugeführten löslichen Si ausgefällt werden. Die relativ kurze Aufenthaltszeit von Si in den Meeren zeigt uns an, daß die Kieselsäure leicht Reaktionen eingeht, als Folge deren es aus der Lösung verschwindet. Diese Deutung wird durch experimentelle Ergebnisse gestützt[13]. MACKENZIE und GARRELS[2] haben vorgeschlagen, daß die Kieselsäure durch die Synthese von Tonmineralien aus der Lösung eliminiert wird:

$$\text{Amorphes Al-Silicat (s)} + H_4SiO_4 + HCO_3^- + \text{Kationen} = \text{Kationen-Al-Silicat (s)} + CO_2 + H_2O \qquad (11)$$

Der Vorgang ist im Prinzip die Umkehr des Verwitterungsvorganges (vgl. Reaktion 2); auch HCO_3^- sowie Alkali- und Erdalkali-Ionen werden dabei aus dem Wasser entfernt. Sie können deshalb im Ozean nicht beliebig akkumulieren.

Süßwassersysteme

Steady-State-Modelle können auch mit Vorteil auf Süßwassersysteme (Grundwasser, Flüsse, Seen) angewandt werden. Sie werden z.B. vorausgesetzt bei der Anwendung von natürlichen oder künstlichen Isotopen (z.B. C^{14}, Si^{32} und Tritium), um Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Grundwasser, um Vermischungsverhältnisse in Seen und lokale hydrologische Kreisläufe zu untersuchen.

Das Konzept der Aufenthaltszeit, das für den Ozean als Maßstab für die chemische und biologische Reaktivität abgeleitet wurde, läßt sich ebenfalls auf Süßwassersysteme anwenden. Für einen See muß Gleichung 8 geändert werden in:

$$(d[E]/dt)_{\text{Zufluß}} = (d[E_s]/dt)_{\text{Sedimentation}} + (d[E_A]/dt)_{\text{Abfluß}} \qquad (12)$$

Für Süßwassersysteme ist es oft vorteilhaft, eine relative Aufenthaltszeit, τ_{rel}, d.h. eine Aufenthaltszeit bezüglich der Aufenthaltszeit des Wassers, τ_{H_2O}, zu definieren:

$$\tau_{rel} = \tau_E / \tau_{H_2O} = \frac{[E]}{(d[E]/dt)_{\text{Zufluß}}\ \tau_{H_2O}} \qquad (13)$$

Für chemische Stoffe, die keine Tendenz haben, unlösliche Verbindungen einzugehen, ist $\tau_{rel} \approx 1$. Reaktionsfähige Verbindungen haben Aufenthaltszeiten, die von denen des Wassers abweichen, wobei τ_{rel} sowohl kleiner als auch größer als 1 sein kann. Al zum Beispiel wird sehr schnell ausgefällt und in die Sedimente eingelagert; deshalb ist für Al $\tau_{rel} \ll 1$. Fe andererseits fällt in den oberen Schichten als Fe(III), z.B. $Fe(OH)_3$, aus, wird aber in den unteren, üblicherweise anaeroben Schichten zu löslichem Fe^{+2} reduziert; wegen diesem Zyklus wird für Fe $\tau_{rel} \gg 1$. Auch Elemente, die am biochemischen Kreislauf teilnehmen, wie die Algennährstoffe Phosphat, Ammonium und Nitrat, haben Aufenthaltszeiten, die wesentlich verschieden von denen des Wassers sind. Algen sinken in die tieferen Schichten des Sees ab und

werden dort mineralisiert. Die dabei frei werdenden Algennährstoffe werden im Frühjahr und im Herbst, wenn die temperaturbedingte Stratifikation des Wassers durch Zirkulation aufgehoben wird, wieder der Algensynthese zugeführt. Dementsprechend haben solche Algennährstoffe außerordentlich hohe Werte für τ_{rel}; sie werden in Seen progressiv gespeichert. Ihre Konzentrationen in Seen sind denn auch wesentlich höher, als man sie aus Zufluß und hydrographischen Angaben errechnen würde. Für den Zürichsee ist z. B. die relative Aufenthaltszeit des Phosphors schätzungsweise $\tau_{rel} \approx 10$.

Wechselwirkung zwischen Organismen und ihrer abiotischen Umwelt

Steady-State-Modelle finden häufig Anwendung, um in idealisierter Form die Wechselwirkung zwischen biotischen und abiotischen Variablen darzustellen. So wird z. B. die logarithmische Wachstumsgeschwindigkeit der Organismen, $d[O]/dt = \mu[O]$, wobei μ die Geschwindigkeitskonstante (Zeit^{-1}) ist, in einem vollständig durchmischten Reaktionsraum durch die hydraulische Aufenthaltszeit, $\tau_{H_2O} = 1/\mu$, festgelegt, da bei stationärem Zustand das Wachstum der Organismen, $\mu[O]$, der Wegfuhr der Organismen $[O]/\tau_{H_2O}$, gleich sein muß.

Durch Photosynthese werden energiereiche Bindungen hergestellt; dadurch wird das wässerige System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht. Bakterien und andere respirierende Organismen hingegen katalysieren Redoxvorgänge, die das Wasser in bezug auf seine chemische Zusammensetzung in Richtung des Gleichgewichtszustandes zurückführen. Man kann nun in vereinfachender Weise einen Stationärzustand zwischen der photosynthetischen Produktion, P (Geschwindigkeit der Produktion von organischem Material), und der heterotrophen Respiration, R (Geschwindigkeit des Abbaus von organischem Material), postulieren (Abb. 6) und diesen Stationärzustand in einfacher Stöchiometrie folgendermaßen ausdrücken:

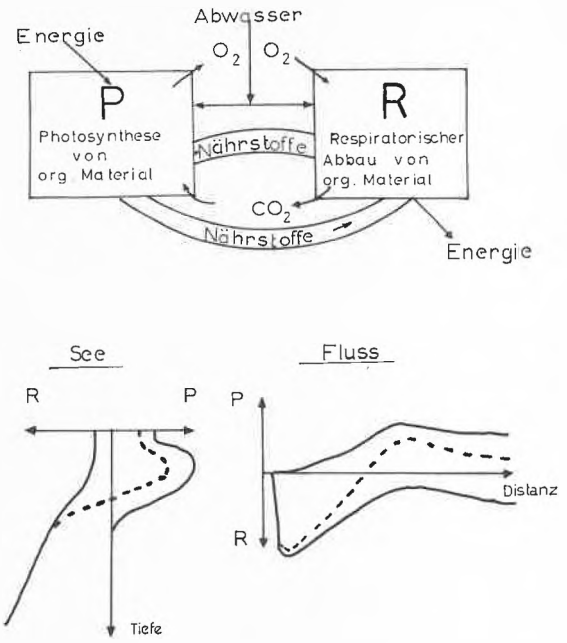


Abb. 6. Wechselwirkung von Photosynthese und Respiration. Eine Störung der P–R-Balance kann in Seen durch vertikale, in Flüssen durch longitudinale Trennung der P- und R-Organismen hervorgerufen werden

Redoxpotential der miteinander im Gleichgewicht stehenden Hydrosphäre, Atmosphäre und Lithosphäre.

Abweichung vom Stationärzustand

Abb. 7 zeigt eine Korrelation zwischen gelöstem Nitrat und gelöstem Phosphat für Wasser des westlichen Atlantik[26]. Das Atomverhältnis ist $\Delta N/\Delta P \approx 16$. Die Tatsache, daß hier und in anderen Meeren ein konstantes Verhältnis von $\Delta N/\Delta P \approx 16$ gefunden wird, ist eine weiteres Beispiel dafür, wie Organismen die chemische Zusammensetzung der Gewässer beeinflussen können. Die Neigung der Korrelationskurve ist ohne weiteres verständlich, wenn wir voraussetzen, daß die Verschiebungen in den Phosphat- und Nitratkonzentrationen durch Abweichungen vom Stationärzustand von P und R hervorgerufen werden[26]. Wie die Stöchiometrie der Gleichung (14) voraussagt, werden in den photosynthetischen Schichten Phosphat und Nitrat im Verhältnis 1:16 aus dem Wasser eliminiert für die Synthese von Algenprotoplasma. In den tieferen Wasserschichten wer-

$$106\,CO_2 + 16\,NO_3^- + HPO_4^{-2} + 122\,H_2O + 18\,H^+ \;(+\text{ Spurenelemente; Energie}) \qquad (14)$$

$$\underset{\text{Algen-Protoplasma}}{\left\{C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1\right\}} + 138\,O_2$$

Die Balance zwischen P und R ist für die Regulierung und Konstanthaltung der Konzentration des freien Sauerstoffs in der Atmosphäre verantwortlich. (Andere Redoxreaktionen mit O_2, z. B. die Oxydation von S(—II), Fe(II) und Mn(II), von vulkanischen Gasen wie SO_2, CO und H_2 und Verbrennungsreaktionen dürfen wahrscheinlich vernachlässigt werden). Biologische Vorgänge im Meer – etwa 70% der gesamten Photosynthese findet im Meer statt[25] – regulieren demnach das

[25] L. C. Cole, The Ecosphere, *Sci. Amer.* (April 1958).

[26] A. C. Redfield, *James Johnson Memorial Volume*, S. 177, Liverpool 1934, quoted from A. C. Redfield, B. H. Ketchum und F. A. Richards, in *The Sea*, M. N. Hill ed., Vol. 2, Interscience, New York 1963.

den die abgesunkenen Algen mineralisiert, wobei Phosphat und Nitrat wiederum im Verhältnis 1:16 freigesetzt werden. Da an den Phososynthese- und Respirationsvorgängen auch O_2 teilnimmt, besteht eine entsprechende Korrelation auch zwischen Phosphat und O_2 ($\Delta O_2/\Delta P \approx 138$) und zwischen Nitrat und O_2 ($\Delta O_2/\Delta N \approx 9$) (Abb. 7B).

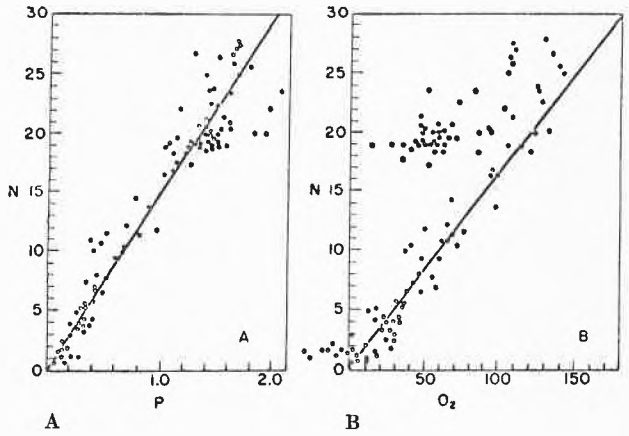


Abb. 7. A. Korrelation der Konzentration von Nitrat und Phosphat im westlichen Atlantik. B. Korrelation der Konzentration von Nitrat und dem Ausmaß des Sauerstoffverbrauchs. Die Korrelation wird verursacht durch die «stöchiometrische» Zusammensetzung des Phytoplanktons. Nach REDFIELD, 1934[26]. Konzentrationen in Micromoles per Liter

Es ist erstaunlich, daß aus der Summation der komplizierten Prozesse der *P–R*-Dynamik, an denen die verschiedensten Organismen teilnehmen, eine so einfache Stöchiometrie resultiert. Die stöchiometrische Formulierung der Gleichung (14) entspricht in vereinfachter Weise dem Liebigschen Gesetz des Minimums. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, werden in den Meeren bei der photosynthetischen Assimilation gelöster Stickstoff und gelöster Phosphor gleichzeitig total eliminiert. Von lokalen Abweichungen abgesehen ist deshalb anzunehmen, daß Stickstoff und Phosphor im Ozean das Ausmaß der organischen Produktion bestimmen. Es ist durchaus möglich, daß ursprünglich Phosphat in den Ozeanen der eigentliche Minimum-Nährstoff war, daß sich aber im Laufe der Evolution die Konzentration von Stickstoff durch Stickstoff-Fixierung und Denitrifikation auf das gegenwärtige Verhältnis zu Phosphor einreguliert hat.

Die Verunreinigung der Gewässer

Photosynthese und Respiration spielen eine wichtige Rolle in der Selbstreinigung der Gewässer. Nur dann, wenn lokal oder zeitlich der Stationärzustand zwischen den photosynthetischen und den respiratorischen Funktionen gestört wird, entstehen durch die chemischen und biologischen Veränderungen Mißstände, die wir als Gewässerverunreinigung bezeichnen. Der Zustand $P > R$ ist charakterisiert durch eine Akkumulierung von Algen und Pflanzen und führt ultimativ zu einer großen organischen Belastung des Wassers[27]. Andrerseits wird, wenn $R > P$, durch das Übermaß an respiratorischen Vorgängen vorerst der Sauerstoff aufgebraucht. Im Anschluß daran werden dann oft in weiteren durch Mikroorganismen katalysierten Redoxreaktionen NO_3^-, SO_4^{-2} und CO_2(g) zu NH_4^+, N_2, H_2S und CH_4(g) reduziert. Die Balance zwischen P und R, $P \approx R$, ist ein wesentliches Merkmal eines unbeeinträchtigten natürlichen Gewässers: das organische Material wird in gleichem Maße oxydativ abgebaut, als es photosynthetisch produziert wird, wobei der photosynthetisch freigesetzte Sauerstoff für die Respiration dienen kann (Abb. 6). Die pazifischen Korallenriffe – Oekosysteme mit sehr hohen Assimilations- und Stoffwechselgeschwindigkeiten[28] – sind ein Beispiel dafür, daß hohe *P*- und *R*-Werte an sich, solange sie gegenseitig ausbalanciert sind, weder als Mißstand bezeichnet werden dürfen, noch eine Gewässerverunreinigung anzuzeigen brauchen. Ästhetisches Empfinden und wassersportliche Bedürfnisse mögen uns hier manchmal irreleiten.

Störung der P–R-Balance

Ein Stationärzustand zwischen P und R ist eine der Voraussetzungen für die Beibehaltung einer konstanten chemischen Zusammensetzung des Wassers (Chemostase). Die Chemostase ihrerseits liegt der Aufrechterhaltung einer relativ konstanten Populationsstruktur der Organismen (Homeostase) zugrunde. So wie die Chemostase einer genügenden Anzahl koexistierender Phasen bedarf, ist allerdings aus anderen Gründen die Homeostase an eine genügend große Heterogeneität der Populationsstruktur gebunden.

Der *P–R*-Stationärzustand wird gestört, wenn einem Gewässer ein Übermaß an organischen Nährstoffen oder ein Übermaß an anorganischen Düngstoffen zugeführt wird. Die *P–R*-Balance kann aber auch durch rein physikalische Trennung der *P*- und *R*-Organismen aus dem Gleichgewicht gebracht werden. So findet man eine Trennung von *P*- und *R*-Funktionen in vertikaler Richtung in einem stratifizierten See und in longitudinaler Richtung in einem Fluß (Abb. 6). In einem stagnierenden Wasser können die Algen nur in der obersten lichtdurchlässigen Schicht photosynthetisch wirksam sein. *P*-Organismen, die durch Gravitation absinken, dienen in den lichtundurchlässigen Schichten als Nährsubstrat der *R*-Organismen. Das mit Hilfe von überschüssig vorhandenem CO_2 und HCO_3^- an der Seeoberfläche synthetisierte organische Material wird in den tiefen Schichten biochemisch oxydiert, wobei aber der photosynthetisch produzierte O_2 in diesen tieferen Wasserschichten nicht zur Verfügung steht. Dem Produktionsübermaß in den oberen Wasserschichten ($P \gg R$) steht die Anaerobie in den unteren Wasserschichten ($R \gg P$) gegenüber.

[27] H.T. ODUM, *Fundamentals of Ecology*, W.B. Sanders Co., Philadelphia (Pennsylvania) 1961.
[28] H.T. ODUM, *Limnol. & Oceanogr. 1* (1956) 102.

Die Eutrophierung der Seen

Eine teilweise vertikale Trennung der *P*- und *R*-Aktivitäten ist natürlicherweise in jedem See vorhanden. Sie führt zu einer Verlängerung der relativen Aufenthaltszeiten der Nährstoffe und damit zu einer progressiven Anreicherung von Algennährstoffen und von organischem Material im Wasser. Diese Anreicherung und die damit verbundene Zunahme der Produktivität und der Respiration werden als Eutrophierung bezeichnet. Die Eutrophierung eines Sees ist ein natürlicher Alterungsprozeß und führt im Endeffekt zu dessen Verlandung. Unbeeinflußt durch Mensch und Zivilisation sind seit der Eiszeit bereits viele Seen verlandet[29]. Durch zivilisatorische Maßnahmen kann die Eutrophierung eines Sees beschleunigt oder verlangsamt werden. Das Einleiten von häuslichen Abwässern und die Drainage von Düngstoffen aus landwirtschaftlich benutztem Land haben zweifellos in vielen Seen den Anreicherungs- und Alterungsprozeß beschleunigt.

Das Ausmaß der durch Zuführung von Abwasser erfolgten Eutrophierung eines Sees kann mit Hilfe der schematischen Produktions- und Respirationsstöchiometrie abgeschätzt werden. So kann man z. B. Phosphor als Minimumnährstoff annehmen und dann eine einfache Stoffwechselrechnung durchführen. Nach Gleichung (14) kann mit 1 mg Phosphor ungefähr 1 g Algenbiomasse synthetisiert werden. Diese Biomasse bedarf nach Absinken in tiefere Wasserschichten etwa 140 mg Sauerstoff zur Mineralisation. Aus dieser einfachen Rechnung ist ersichtlich, daß das organische Material, das im Abwasser dem See zugeführt wird (20 bis 100 mg/l Abwasser), gering ist im Vergleich zum organischen Material, das aus den in den See gelangenden Düngstoffen (3 bis 8 mg P/l Abwasser) biosynthetisiert werden kann. In biologischen Kläranlagen wird nun mit Hilfe einer heterotrophen Anreicherungskultur vor allem der Gehalt des Abwassers an organischem Material herabgesetzt (70 bis 90% Elimination). Die anorganischen Düngstoffe, wie Nitrat, Ammonium und Phosphat, werden hingegen nur zu 30 bis 50% aus dem Abwasser entfernt.

Inwieweit kann man denn die komplizierten Naturvorgänge, die sich in einem Gewässer abspielen, überhaupt durch vereinfachende und schematische stöchiometrische Gleichungen erfassen? Wir wissen doch, daß die physiologischen Ernährungsbedingungen von Organismus zu Organismus verschieden sind, daß es Algen gibt, die überschüssigen Phosphor einlagern können, daß spezielle Wachstumsfaktoren, z. B. Biotin und Niacin, das Algenwachstum beeinflussen können. Mit analytischen Daten[16,30] kann man wiederum zeigen, daß, ähnlich wie im Meer (Abb. 7), auch in den Seen einfache stöchiometrische Gesichtspunkte gültig sind. Wie in Abb. 8 für den Zürichsee und in Abb. 9 für einen stärker eutrophierten See[30] gezeigt wird, besteht auch in diesen

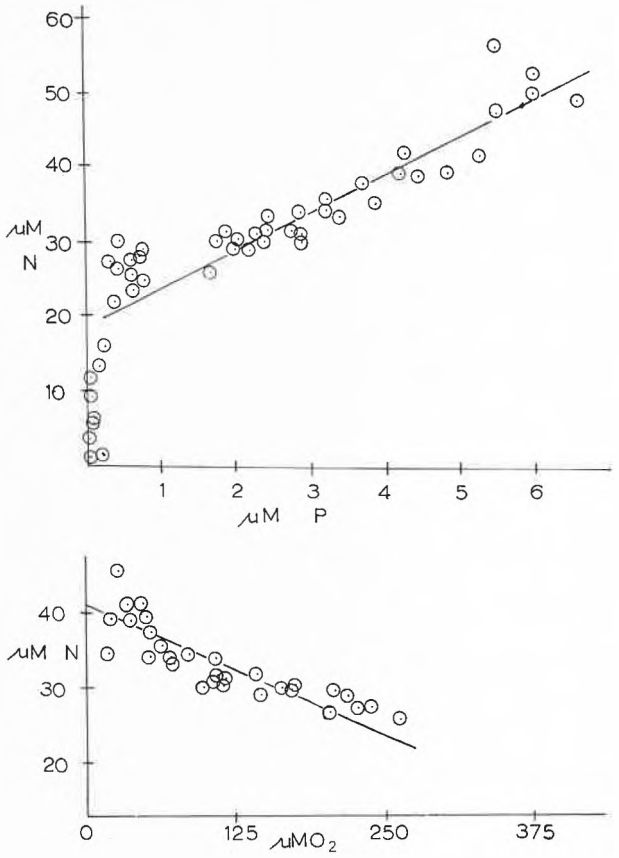


Abb. 8. Korrelation der Konzentrationen von gelöstem Nitrat, Phosphat und Sauerstoff im Zürichsee. Analytische Daten während der Sommerstagnation (Mai bis September) sind aufgetragen (beispielsweise ergeben Proben, die gegen Ende der Sommerstagnation aus tiefen Schichten entnommen wurden, hohe Werte für N und P). Für die Korrelation mit Sauerstoff wurden nur Daten der tieferen Wasserschichten berücksichtigt

Seen eine einfache Korrelation zwischen ΔP, ΔN und ΔO_2. Das beobachtete molare Verhältnis kann natürlich von dem in Gleichung (14) geforderten Verhältnis et-

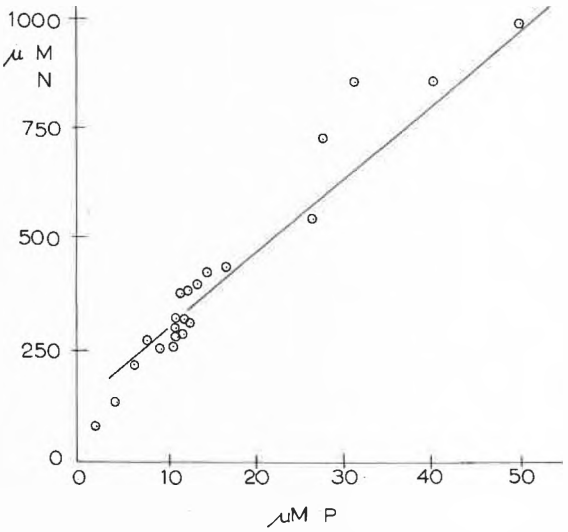


Abb. 9. Korrelation der Konzentrationen von gelöstem Stickstoff und von gelöstem Phosphat in einem stark eutrophierten See (Norrviken See). Analytische Resultate von Proben, die während der Winterstagnation (Eisbedeckung) erhoben wurden

[29] A. D. Hasler, *Ecology 28* (1947) 383.
[30] I. Ahlgren, *Schweiz. Z. Hydrol. 29* (1967) 53.

was abweichen. Auch systematische analytische Fehler, wie sie vor allem bei der Phosphatanalyse im μg/l-Konzentrationsbereich auftreten können, beeinflussen die Neigung der Kurve. Besonders deutlich ist beim Zürichsee die Beobachtung (Schneidung der Ordinate durch die Korrelationslinie), daß im photosynthetischen Assimilationsprozeß nahezu aller Phosphor aus dem Wasser eliminiert wird, während Stickstoff immer noch im Wasser vorhanden ist. Dementsprechend scheint die Annahme gerechtfertigt, daß im Zürichsee, abgesehen von lokalen und zeitlich transienten Abweichungen, die Phosphate den wesentlichsten produktionsbeschränkenden Faktor darstellen. Es ist durchaus möglich, daß in anderen Seen gebundener Stickstoff produktivitätsbeschränkendes Element ist. Dabei muß allerdings daran erinnert werden, daß in langer Sicht allfällige Stickstoffdefizite durch Stickstoff-Fixierung wettgemacht werden können. Selbstverständlich kann auch ein Mangel an Spurenelementen (Mo, Mn, Si) die Produktivität beschränken; da in einem See jedoch das Gesamtangebot von Spurenelementen den Gesamtbedarf für eine potentielle Maximalproduktion übersteigt, können Defizite von Spurenelementen in der Regel nur lokale und zeitlich vorübergehende Produktionshemmungen verursachen. (Einfache Laborversuche, in denen in Flaschen die Produktionszunahme nach Zugabe von einzelnen Elementen geprüft wird, vernachlässigen kinetische Gesichtspunkte und können deshalb zu Fehlschlüssen führen.) Obschon auf Grund der stöchiometrischen Beziehungen die theoretisch maximale Algenproduktion berechnet werden kann, besteht in realen Gewässern keine einfache Beziehung zwischen der Biomasse und der Produktivität. Auch wenn zwei Seen eine ähnliche Produktivität aufweisen, kann beim einen eine Massenentwicklung von Algen erfolgen ($P > R$), während beim andern keine Akkumulierung von Biomasse erfolgt ($P \leq R$). RILEY[31] hat auf Grund experimenteller Beobachtungen den Zusammenhang zwischen Biomasse $[p]$ und Produktivität $P = d\,[p]/d\,t$ folgendermaßen formuliert:

$$\frac{d\,[p]}{dt} = (p_h - r - h)\,[p], \qquad (15)$$

wobei p_h, r, und h empirisch bestimmbare Koeffizienten für Photosynthese, Phytoplankton-Respiration und für Respiration durch andere Organismen sind. Da der Proportionalitätsfaktor ort- und zeitabhängig ist, besteht keine einfache Beziehung zwischen $[p]$ und P.

Gewässerschutz

Den bisherigen Ausführungen entsprechend ist die Erhaltung oder Wiederherstellung eines Stationärzustandes zwischen P- und R-Funktionen eine außerordentlich wichtige Aufgabe im Schutze der Oberflächengewässer[32]. Die Fernhaltung von Abwässern oder deren Reinigung vor der Einführung in Oberflächengewässer ist häufig notwendig, um das Auftreten von Mißständen und von ästhetischen Verschlechterungen der Wassereigenschaften (anaerobe Verhältnisse, Massenentwicklung von Algen, Trübung usw.) zu vermindern[33]. Bei den Seen ist in erster Linie die Fernhaltung von Algennährstoffen (vor allem Phosphat) von Bedeutung. Manipulationen, die den Umsatz der Nährstoffe verkleinern oder verlangsamen, müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden. Zum Beispiel scheint es prinzipiell möglich, durch ökologische und fischzüchterische Maßnahmen, so etwa durch die Vermehrung von Nischen, die Anzahl der Herbivoren (Zooplankton und Fische) zu erhöhen. Auch andere Maßnahmen, wie die Verwendung von Algengiften (Cu [II]), die chemische Beeinflussung der Absetzbarkeit der Algen (Zugabe von Polyelektrolyten), die Erniedrigung der Nährstofflöslichkeit (die Löslichkeit von Phosphat als Fluoroapatit wird durch kleinste F^--Konzentrationen (0,1 bis 1 mg/l) wesentlich herabgesetzt) und das Ausräumen von Sedimenten können nicht vollständig außer Betracht gelassen werden.

Wir haben gezeigt, daß die Konzentration der Nährstoffe in einem See in hohem Maße von deren relativer Aufenthaltszeit, τ_{rel}, abhängt. Verschiedene Maßnahmen, die τ_{rel} herabsetzen, können wesentlich zur Verlangsamung des Eutrophierungsprozesses beitragen. Dazu gehören Beeinflussung der Mischungsverhältnisse durch mechanische Einrichtungen, durch Manipulation der Windeinflüsse, durch Gewässerkorrektion (z. B. hydraulische Veränderungen der Zuflüsse und Abflüsse) und der Bau von Anordnungen, die es ermöglichen, zeitweise tiefere Wasserschichten dem Seeabfluß zuzuführen.

Schlußfolgerungen

1. Die Konstanthaltung unserer Umwelt (Hydrosphäre, Atmosphäre, Klima) kann weitgehend auf chemische und biologische Prozesse in den Meeren zurückgeführt werden. Gleichgewichtsmodelle veranschaulichen die Regulierung der Konzentrationen anorganischer Bestandteile in natürlichen Gewässern und des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre durch heterogene Reaktionen, an denen verschiedene Tonmineralien und $CaCO_3$ teilnehmen. Die Wechselwirkungen zwischen Organismen, vor allem die Balance zwischen Photosynthese und Respiration, regulieren den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und damit auch das Redoxpotential der mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Hydrosphäre und Lithosphäre.

2. Auch in den Süßwässern wird die Konzentration der gelösten Bestandteile weitgehend durch Auflösungs- und Fällungsprozesse an den Grenzflächen Gesteine–Wasser–Atmosphäre bestimmt. In den Seen sind die Sedimente direkt und indirekt am Kreislauf der Nährstoffe betei-

[31] G. A. RILEY, in *The Sea*, M. N. HILL ed., Vol. 2, Intersience, New York 1963.

[32] W. STUMM, *Proceedings of the International Conference of Water Pollution Control*, Vol. II, S. 216, Pergamon Press, New York 1963.

[33] K. WUHRMANN, Föderation Europäischer Gewässerschutz, *Informationsblatt 14* (1967).

ligt; sie sind z.B. für die Einlagerung und das Freiwerden von Phosphaten verantwortlich. Dementsprechend sind nicht nur die Sedimente Ausdruck des Zustandes eines Gewässers, der Zustand eines Gewässers ist auch Folge der Sedimentzusammensetzung.

3. In einem ökologischen System (Ecosystem) steht die Organismenwelt in einer Wechselbeziehung mit der abiotischen Umwelt. Eine Stabilität, d.h. eine Pufferung in der chemischen Zusammensetzung (Chemostase), dieser Umwelt ist eine Voraussetzung für die Anstrebung und Erhaltung eines Stationärzustandes der Organismenwelt (Homeostase).

4. Eine Störung dieses sogenannten «Gleichgewichtes der Natur», vor allem eine Störung der stationären Wechselwirkung zwischen photosynthetischen und heterotrophen Organismen, empfinden wir als Mißstand *(pollution)*. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Störung durch Abwässer oder durch natürliche Prozesse hervorgerufen wurde. In den Seen treten natürlicherweise Störungen der Balance zwischen Photosynthese und Respiration auf und damit verbunden progressive Anreicherungen von Algennährstoffen. Das Ausmaß der Eutrophierung hängt nicht lediglich von den dem See zugeführten Düngstoffmengen, sondern auch von den durch hydrographisch-hydraulische Faktoren beeinflußten relativen Aufenthaltszeiten der Düngstoffe im See ab.

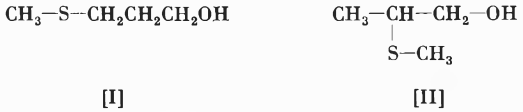
5. Gewässerschutz darf nicht nur in Abwasserreinigung bestehen. Verschiedene andere Möglichkeiten der Manipulation am Ecosystem, die gestatten, den aus dem chemischen und biologischen Gleichgewicht gekommenen Lebensraum auszubalancieren, müssen in Betracht gezogen werden.

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 Formation, Synthesis and Rearrangement of Methylthio-2-Propanol-1 [1]

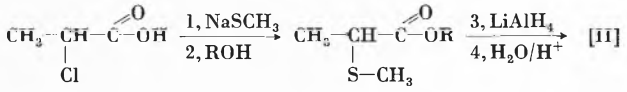
Kjaer, Wagner and Hoshino, Yamagishi, Ichikawa (1) have reported on the quantitative addition of methane-thiol to allyl alcohol under U.V. light and in the presence of benzoyl peroxide and mercuric acetate. The isolated adduct [I] is the expected result of a free radical addition to the double bond. Our recent study of above reaction showed that [I] was always formed along with 2–3% of isomer [II] which would normally be the result of an ionic addition [2].



[I] [II]

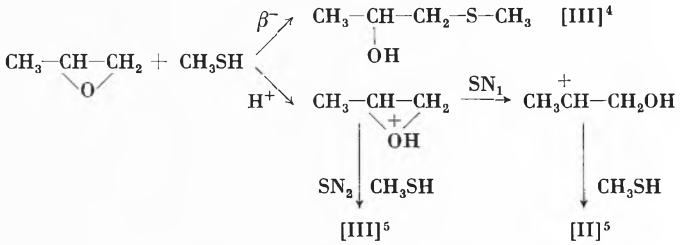
Synthesis of the newly isolated [II] in higher yield (~60%) was possible by reacting an excess of the thiol with the alcohol at 160–170° for 6–7 hours in the presence of 5% elementary sulfur and an initial pressure of hydrogen of 30 atmospheres. No addition occurred when sulfur and hydrogen were replaced with hydroquinone of piperidine and nitrogen pressure. Jones, Reid (3) and Fuson, Kohneke (4) have also shown that addition of thiol and H_2S to alkenes takes place in accordance with Markovnikov's rule when the reagents are heated with elementary sulfur. However, it is very doubtful that these reactions are ionic processes involving carbonium ions such as $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2OH$ [3].

Another interesting new route which gave a high yield (70%) of [II] is the following:



The temperature must not exceed 25° during the reduction and 5° during the hydrolysis.

Compound [II] should also be obtainable from its reaction with propylene oxide in presence of acidic catalysts. In fact, the epoxy ring opens under nucleophilic attack at the primary less hindered position but in presence of an acidic reagent it should open at both ends giving the secondary and the primary alcohol.



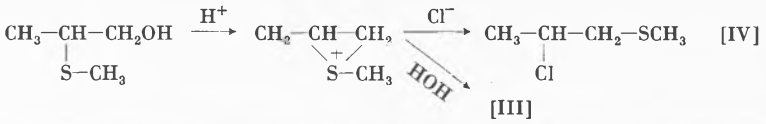
[1] Received July 9, 1968.

[2] The specificity of the free radical addition was questioned recently (2). The presence of [II] is not due to ionic processes. More likely, it is due to the addition of thiyl radicals to a polarized double bond. At 160–180°C methane-thiol with 2–3% antioxidant failed to give [II].

[3] The mechanism of sulfur catalysis is not well known (5). Suggestions about the nature of its activity will be given in a forthcoming communication. Carbonium ions may be involved when a highly acidic thiol (0,0-dialkylphosphorothiolothionic acid, $K_a \simeq 10^{-2}$) is added to a marked nucleophilic double bond (vinyl ethers, vinyl sulfides, etc.).

[4] Marvel, Weil (6) have already obtained [III] by this route.

[5] Schuetz (7) obtained a poor yield in compounds similar to [II] and [III] when he reacted propylene oxide with thiophenol in presence of H_2SO_4.



Physical Properties	b.p., °C/mm Hg	η_D	d_4^{20}
[I]	82.5/8	1.4899^{20}	1.030
[II]	60.5/8	1.4852^{24}	1.020
[III]	54.5–55/12	1.4825^{20}	1.012

	CH_3—	CH_2—	CH_3—S—	CH_2—S	OH	CH—	CH_2—O—
[I]	–	1.92 *m*	2.15 *s*	2.63 *t*	2.8	–	3.76 *t*
[II]	1.25 *d*	–	2.08 *s*	–	2.85	2.8 *m*	3.56 *d*
[III]	1.25 *d*	–	2.15 *s*	2.58 *d*	3.12	3.9 *m*	–

IR: [I], [II], [III] show weak (S—CH_3) at 1315 cm^{-1}; [II], [III] show weak ($\delta_s CH_3$) at 1365–1370 cm^{-1}

NMR: δ p.p.m. from TMS

s = singlet, *d* = doublet, *t* = triplet, *m* = multiplet; note that CH_2O and CH—O are about 1 p.p.m. downfield from CH_2S and CH—S respectively.

Methane thiol was dissolved in an excess of propylene oxide (molar ratio ~ 0.5) and the mixture stirred in a closed vessel with a sulfonic exchange resin[6] (Dowex 50). Methylthio-1-propanol-2 [III] was isolated from this mixture (50–55%) while no trace of [II] was formed. Absence of the latter should be attributed to its rapid rearrangement in acidic medium. In fact, methylthio-1-chloro-2-propane [IV] and a smaller amount of [III] were isolated when pure [II] was heated (50–60°) with concentrated hydrochloric acid[7].

[6] Only traces of [III] were formed when the sulfonic resin was replaced by a carboxylic resin (Amberlite GS 50), by H_2SO_4 conc. or by *p*-toluene sulfonic acid.

[7] Phenylthio-2-propanol-1 and *p*-chlorophenylthio-2-propanol-1 remain unchanged when heated with conc. HCl for 30 min at 67° and 85° respectively. The rapidity of rearrangement of CH_3—CH(S—R)—CH_2OH decreases probably in the following order:

R = $(CH_3)_2CH$, CH_3, CH_2, C_6H_5, ClC_6H_4

Acknoledgement: The authors wish to thank F. MIR EMAD for her help in part of the experimental work and R. TABACCHI for the NMR spectra.

References

(1) A. KJAER and S. WAGNER, *Acta Chem. Sci. 9* (1955) 723; T. HOSHINO, K. YAMAGISHI and ICHIKAWA, *J. Chem. Soc.* (Japan) *74* (1955) 510.
(2) S. PATAI, *The Chemistry of Alkene*, p. 604, Interscience Publishers, London 1964.
(3) S. O. JONES and E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 2452.
(4) R. C. FUSON and I. H. KOHNEKE, *J. Org. Chem. 14* (1949) 706.
(5) E. N. PRILZHAEVA and M. F. SHOSTAKOVSKII, *Russ. Chem. Rev. 1963*, 403 (Engl. ed.).
(6) C. S. MARVEL and E. D. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 66.
(7) R. D. SCHUETZ, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1881.

KAMEL S. BOUSTANY[8], CLAUDE GHIRARDI and ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD

Department of Chemistry, Neuchâtel University (Switzerland)

[8] Present address: Monsanto Company, Organic Chemicals Division, RCRL, Nitro (West Virginia).

Metallorganische Deäthylenierungen*

Summary

The possibilities of a cleavage of organometallic derivatives R—CH_2—CH_2—Me **6** (Me = Li, MgX) into ethylene and a carbanion R^- have been explored. The deethylenation of lithium-organic compounds **6** in tetrahydrofuran at −40 °C is very rapid, if the nucleofugal group R^- is the triphenylcarbanion, the diphenyl-methyl-carbanion or the 9-methyl-9-fluorenyl-anion.

Zum Studium katalytischer Effekte von Übergangsmetallderivaten und des Reaktionsmechanismus der Umkehrreaktion anionischer Polymerisationen, nämlich von Deolefinierungsreaktionen, wurden stabile organometallische Systeme **1** gesucht, welche gemäß **1** → **2** langsam und meßbar in Olefine **3** und ein Carbanion **2** zerfallen. *A priori* war anzunehmen, daß die carbanionische Elimination **1**→**2** dann bevorzugt ist, wenn das neugebildete Carbanion R^- besser durch geeignete Substituenten stabilisiert werden kann als das Anion **1***. Die Geschwindigkeit der Reaktion sollte von der Natur der Substituenten R, R_1, R_2, R_3 und R_4 sowie der Art des metallischen Gegenions Me^+, des Lösungsmittels und des Assoziatverhaltens von **1** abhängig sein. Um komplizierende Folgereaktionen, wie etwa die Readdition von R^- an das Olefin **3**, zu umgelagerten Produkten **4**[2] auszuschließen, wurden bevorzugt Systeme hergestellt, welche nicht mit anionenstabilisierenden Gruppen R_1 und R_3 substituiert waren. Die Verbindungen **6a**, **6b**, **6c** und **6d** schienen deshalb für Voruntersuchungen der

* Eingegangen am 16. Juli 1968.

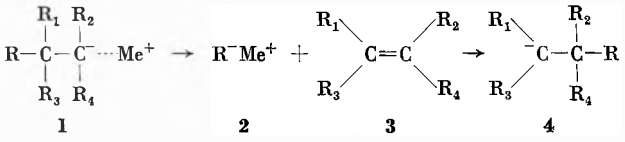
* Zur relativen Stabilität von Carbanionen vgl. die McEwen-Streitwieser-Applequist-Dessy-(MSAD)-pK_a-Skala von Kohlenwasserstoffen[1].

[1] D. J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, Kapitel 1.

[2] E. GROVENSTEIN und G. WENTWORTH, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3305, *89* (1967) 1852, 2348.

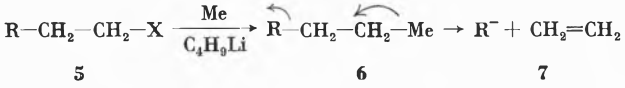
geplanten kinetischen Studien der Reaktion **6** → **7** geeignet zu sein.

Reaktionen vom Typus **1** → **2** wurden unter anderem bei der Ringöffnung von Cyclopropyl-carbinyl-magnesiumbromid (bzw. der entsprechenden Lithium-Verbindungen)[3] und von Cyclobutylcarbinylmetall-Derivaten[4, 5, *], bei der Umsetzung von 3-Phenyl-3-methylbutylchlorid mit Kalium[6] und beim Zerfall von Neopentylnatrium[7] beobachtet. Bei der thermischen Zersetzung von Alkylkalium- (bzw. Alkylnatrium)-Verbindungen bildet oft ein Hydridion die nukleofuge Gruppe (R = H)[8, 9]. Ähnliche Eliminationen unter Austritt eines Hydridions bei Grignard-Verbindungen können mit Titantetrachlorid katalysiert werden[10].



1 **2** **3** **4**

Me = Li, MgX, Na, K, Übergangsmetallkomplexe
X = Cl, Br, J



5 **6** **7**

a: R = C_6H_5—CH_2—
b: R = $(C_6H_5)_2C$—CH_3
c: R = $(C_6H_5)_3C$—
d: R = 9-Methyl-9-fluorenyl

Resultate

3-Phenyl-1-propylbromid wurde in einer fünfzigprozentigen Mischung von Tetrahydrofuran (THF) und Hexan bei −40 °C mit Lithium umgesetzt. **6a** (Me = Li) zerfiel auch in Gegenwart von $TiCl_4$ nicht unter Abspaltung von Äthylen. Nach der Hydrolyse wurde ausschließlich Propylbenzol isoliert. Da die Bildung des Benzyl-anions (pK_a von Toluol = 35[1]) noch nicht genügt, um die Reaktion **6** → **7** in den Vordergrund treten zu lassen, wurde das System **6b** untersucht, bei dessen Deäthylenierung das stabilere Diphenyl-methylcarbanion **2b** zu erwarten war. Bei der Umsetzung von 3,3-Diphenyl-1-butyl-bromid **5b** (X = Br)** mit Lithium in THF bei −40 °C bildete sich sofort eine rote Farbe, welche auf die Anwesenheit des Anions **2b** hinwies. Nach dem Aufarbeiten wurden 50% 1,1-Diphenyläthan isoliert. Eine Deäthylenierung wurde auch bei der Reaktion von **5b** (X = Br) mit einem Lithium-Natrium-Gemisch in Hexan gefunden.

Gemäß **6** → **7** fragmentieren auch 3,3,3-Triphenyl-1-propyllithium **6c** (X = Li) (aus 3,3,3-Triphenyl-1-propylchlorid * und Lithium) in Tetrahydrofuran bei −40 °C sowie 3,3,3-Triphenyl-1-propyl-magnesium-chlorid bei der Umsetzung von **5c** (X = Cl) mit Magnesium in THF unter Rückfluß**. Die Ausbeuten von Triphenylmethan nach der Hydrolyse betrugen 80% bzw. 35%.

Auf Grund der pK_a-Werte der konjugaten Säuren der produzierten Anionen **2** zersetzte sich auch 1-Chlor-2-(9-methyl-9-fluorenyl)-äthan **5d** (X = Cl)*** erwartungsgemäß bei der Umsetzung mit Lithium in THF bei −40 °C und in Äther bei 25 °C über **6d** zum tiefroten 9-Methyl-9-fluorenyl-anion **2d** und wenigen andern Produkten°. In den Fällen, bei denen eine Olefinabspaltung beobachtet wurde, war die Umsetzung der Halogenide **5** mit den Metallen langsamer als der Zerfall **6** → **7**. Die organometallischen Zwischenprodukte sammelten sich nicht in genügender Konzentration an, um Studien der Reaktion **6** → **7** durchführen zu können.

Als Vorstufe zur Deäthylenierungsreaktion eignet sich auch die Metallaustauschreaktion zwischen Alkylhalogeniden und lithiumorganischen Verbindungen[14, 15]. Applequist und O'Brien[15] zeigten, daß sich die Gleichgewichte zwischen den beiden Komponenten in ätherhaltigen Kohlenwasserstoffen schon bei −70 °C relativ rasch einstellen. Um abzuklären, ob die Reaktion **5c** → **6c** schneller als der Zerfall von **6c** zu **7c** ist, wurde eine Lösung von Butyllithium in Äther zu einer Lösung von 3,3,3-Triphenyl-1-propyljodid[17, °°] in THF bei −60 °C zugetropft. Die tiefrote Farbe des Triphenylmethyl-

* Die treibende Kraft für die Ringöffnungen dürfte das Aufheben der Ringspannung sein.

** Aus 3,3-Diphenyl-1-butanol[11] durch Umsetzen mit PBr_3 oder Triphenylphosphindibromid[12].
$C_{16}H_{17}Br$ gef. C 66,49% H 5,95%, ber. C 66,50 H 5,90%

*** Aus 9-Methyl-9-fluorenylnatrium und 1,2-Dichloräthan in Dekalin
$C_{16}H_{15}Cl$ gef. C 79,14 H 6,20 Cl 14,48
Smp. 98–99 °C ber. C 79,16 H 6,23 Cl 14,61

° Vgl. eine analoge Depropylenierung[16].

°° Aus 3,3,3-Triphenyl-1-propylalkohol[17] und Triphenylphosphindijodid nach Wiley[12] (87% Ausbeute)
$C_{21}H_{19}J$ gef. C 63,57 H 4,81 J 31,62%
ber. C 63,33 H 4,81 J 31,87%

[3] J. D. Roberts *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2509, *82* (1960) 2646.

[4] E. A. Hill und J. A. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 4663.

[5] *l. c.* [1], Kapitel 6.

[6] H. Pines und L. Schaaf, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4378.

[7] R. A. Finnegan, *Chem. & Ind. 1962*, 895.

[8] R. A. Finnegan, *Tetrahedron Letters 1963*, Nr. 13, S. 851.

[9] M. Schlosser, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967, Herausgeber: W. Foerst, Band V, S. 210.

[10] G. D. Cooper und H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem. 27* (1962) 1493, 3395.

[11] J. Weinstock und S. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6245.

[12] G. A. Wiley, B. M. Rein, B. C. Chung und R. L. Hershkowitz, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 964.

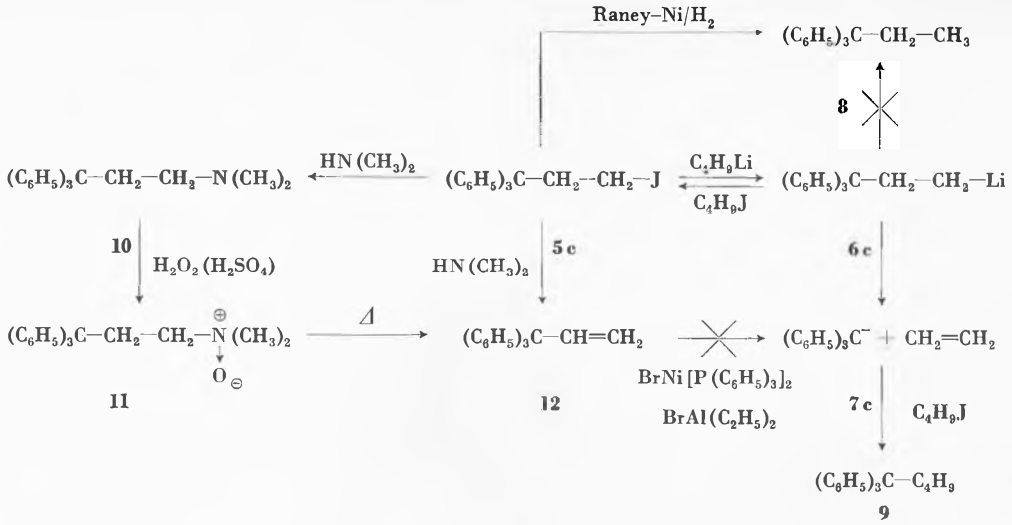
[13] H. E. Zimmermann und F. J. Smentowski, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5455.

[14] H. J. S. Winkler und H. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1967) 964, 969.

[15] D. E. Applequist und D. F. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 742.

[16] D. J. Cram und D. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 1249.

[17] W. D. McPhee und E. G. Lindstrom, *J. Amer. Chem. Soc. 65* (1943) 2177. J. W. Wilt und J. A. Lundquist, *J. Org. Chem. 29* (1964) 921.



anions bildete sich sofort. Nach der Hydrolyse und dem Aufarbeiten der Reaktionsprodukte wurden 9% Triphenylmethan und 91% 1,1,1-Triphenylpentan **9**[18] isoliert. Da sich die Bildung von **9** zwangslos durch Wurtz-Fittig-Reaktion zwischen dem Triphenylcarbanion **7c** und Butyljodid erklären läßt, ist anzunehmen, daß die Deäthylenierungsreaktion **6c** → **7c** quantitativ abgelaufen war. Dieselbe Reaktion verlief auch in einem Hexan/THF-Gemisch unter Zusatz von Titantetrachlorid ebenso schnell. Die Ausbeute von Triphenylmethan erhöhte sich jedoch auf 20%. 1,1,1-Triphenylpropan **8** wurde nicht nachgewiesen.

Versuche zur Deäthylenierung von 3,3,3-Triphenyl-1-propen **12** mit einem Mischkatalysator bestehend aus Di-(Triphenylphosphin)-nickel-dibromid[19] und Diäthylaluminiumbromid[20] in Anlehnung an Versuche von MILLER[21] in Benzol bei 25 °C verliefen erfolglos. Wahrscheinlich war die Bildung eines Nickel-olefin-π-Komplexes als Vorstufe zu einer möglichen Deäthylenierung eines Alkyl-nickel-Zwischenproduktes sterisch gehindert. 3,3,3-Triphenyl-propen-1* **12** wurde durch Cope-Elimination des N-Oxydes **11**** von N,N-(Dimethyl)-3,3,3-triphenyl-1-propylamin **10***** in 90% Ausbeute erhalten. Die Reduktion des Jodides **5c** lieferte quantitativ 1,1,1-Triphenyl-propan **8**[22].

Wie die vorläufigen Resultate zeigen, verlaufen die Deäthylenierungsreaktionen von **6b**, **6c** und **6d** (Me = Li) zwischen −40 °C und −60 °C in THF-haltigen Medien unmeßbar rasch ab. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

H. P. FISCHER, E. KAPLAN und P. NEUENSCHWANDER

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz)

* $C_{21}H_{18}$ gef. C 93,05 H 6,73, ber. C 93,29 H 6,71
Smp. 77 °C. Das NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur **12** überein.

** $C_{23}H_{25}NO \cdot 2\,H_2O$ gef. C 74,94 H 8,16 N 3,57%
Smp. 132 °C (Zers.) ber. C 75,17 H 7,95 N 3,81%

*** $C_{23}H_{25}N$ gef. C 87,39 H 8,11 N 4,41%
Smp. 87 °C ber. C 87,57 H 7,99 N 4,41%

[18] K. ZIEGLER, F. DERSCH und H. WOLTHAN, *Liebigs Ann. Chem. 511* (1934) 45. H. GILMAN und B. GAJ, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 6326.
[19] K. A. JENSEN und B. NYGAARD, *Acta Chim. Scand. 3* (1949) 474.
[20] A. v. GROSSE und J. M. MAVITY, *J. Org. Chem. 5* (1940) 106.
[21] R. G. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 2785.
[22] H. GOMBERG und L. CONE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 39* (1906) 2962.

Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane*
Spirozyklische Verbindungen, XIII[1,2]

Summary

The preparation of the dioxo-tetrathia-oligospiranes IIb, IV, VII and the octathia-oligospiranes V, VIII is described.

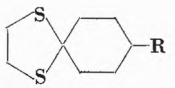
* Eingegangen am 19. Juli 1968. Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER zum 60. Geburtstag gewidmet.
[1] XII. Mitteilung: E. BUCHTA und W. MERK, *Chimia 22* (1968) 193.
[2] Teil der Dissertation A. KRÖNIGER, Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

Im Rahmen unserer Arbeiten über spirozyklische Verbindungen gilt das Interesse Dioxo-oligo- und -polyspiranen mit anfangs- und endständigem Cyclohexanon- bzw. Cyclobutanon-Ring sowie Tetraoxo-oligo- und -polyspiranen mit der gleichen Ringanordnung und zusätzlichem zentralem Cyclobutandion-(1,3)-Ring.

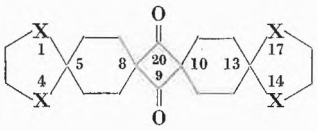
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über verschiedene Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane,

die durch Entschwefelung mit Raney-Nickel[3] oder HgO/$HgCl_2$ nach E. J. Corey und R. B. Mitra[4] die gewünschten Verbindungen ergeben sollten.

Zur Darstellung des 9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetrathia-tetraspiro[4,2,1,2,4,2,1,2]dicosan (IIb) wird Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(4)[5] mit Dithioäthylenglykol und BF_3-Ätherat zu Ia ketalisiert und anschließend mit Oxalylchlorid ins Säurechlorid Ib übergeführt. Die durch «Dimerisierung»[3] von Ib erhaltene Substanz IIb ist identisch mit dem aus der Umsetzung von 9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetraoxo-tetraspiro[4,2,1,2,4,2,1,2]dicosan[2] (IIa) mit Dithioäthylenglykol und BF_3-Ätherat erhaltenen Produkt (Mischschmp. und IR-Spektrum).

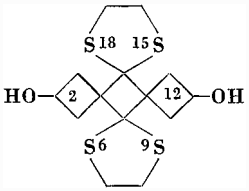


Ia: R = CO_2H
Ib: R = COCl

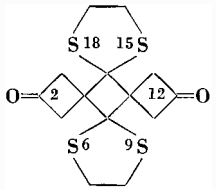


IIa: X = O
IIb: X = S

Die Schlüsselsubstanz zur Darstellung des 2,12-Dioxo-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro[3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (IV) ist das 2,8-Dibenzyloxy-5,10-dioxo-dispiro[3,1,3,1]-decan[2]. Bei der Kondensation mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart eines Überschusses an BF_3-Ätherat werden die beiden Oxo-Gruppen des Cyclobutandion-Rings glatt ketalisiert. Unter den Reaktionsbedingungen – 20stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur – werden gleichzeitig die beiden Benzyläther-Gruppen gespalten, und man erhält 2,12-Dihydroxy-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro[3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (III) in 50prozentiger Ausbeute. Die Oxydation zum Dion IV gelingt in 77prozentiger Ausbeute mit dem CrO_3/Pyridin-Komplex[6, 7]. Der Komplex bewies einmal mehr seine hohe Spezifität, denn die Thioäther-Gruppierung wird nicht angegriffen. Durch Umsetzung von IV mit Dithioäthylenglykol und BF_3-Ätherat erhält man 1,4,9,12,16,19,22,25-Octathia-hexaspiro[4,1,0,4,0,1,4,1,0,4,0,1]hexacosan (V).

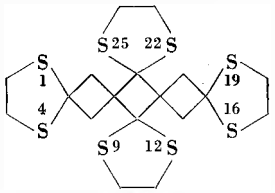


III



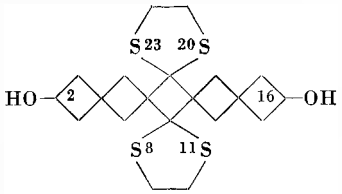
IV

[3] Vgl. E. Buchta und K. Geibel, *Liebigs Ann. Chem. 678* (1964) 53.
[4] *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 2938.
[5] K. Kutsuma und S. Sugasawa, *Tetrahedron* [London] *3* (1958) 175.
[6] M. Avram, C. D. Nenitzescu und N. Maxim, *Chem. Ber. 90* (1957) 1424.
[7] G. J. Poos, G. E. Arth, P. E. Beyler und L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 427.

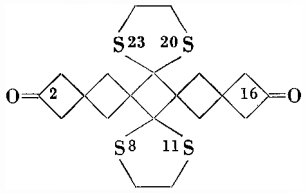


V

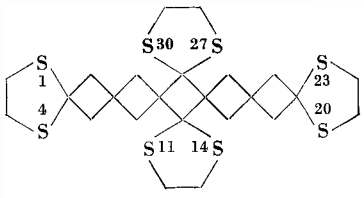
Aus 2,12-Dibenzyloxy-7,15-dioxo-tetraspiro[3,1,1,1,3,1,1,1]hexadecan[2] entsteht analog über VI (Ausbeute 54%) und VII (Ausbeute 86%) 1,4,11,14,20,23,27,30-Octathia-octaspiro[4,1,1,0,4,0,1,1,4,1,1,0,4,0,1,1]dotriacontan (VIII). 2,2,16,16-Tetraäthoxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro[3,1,0,4,0.1,3,1,0,4,0,1]tetracosan (IX) wird durch kurzes Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus VII, absolutem Äthanol und Orthoameisensäure-äthylester und Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur dargestellt.



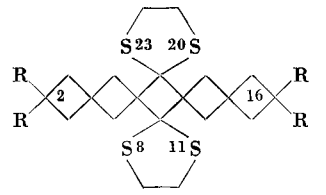
VI



VII



VIII



IX

R = OC_2H_5

Die Entschwefelung von IIb und IV mit HgO/$HgCl_2$[4] und von III, IV und IX mit Raney-Nickel[3] lieferte keine definierten Produkte, auch wenn das Raney-Nickel – wie im Falle von IV – durch vorheriges Kochen in Aceton inaktiviert wurde.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrometer Nr. 86 mit NaCl-Optik in KBr, die NMR-Spektren mit einem Jeol-C-60-Spektrometer in $CDCl_3$ und TMS als innerer Standard aufgenommen.

Cyclohexanon-(1)-äthylendithioketal-carbonsäure-(4) (Ia)

1 g Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(4)[4] wird in 10 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4 cm³ BF_3-Ätherat und 3,1 cm³ Dithioäthylenglykol 18 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach wird in eine gesättigte wäßrige Na_2CO_3-Lösung gegossen und das überschüssige Dithioäthylenglykol durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol entfernt. Man säuert an, äthert mehrmals aus, zieht den Äther ab und kristallisiert Ia aus 10prozentiger Essigsäure um, wobei 1,3 g (84% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 127 bis 129 °C erhalten werden.

Analyse: $C_9H_{14}O_2S_2$ (MG: 218,2). Ber.: C 49,54, H 6,47, S 29,32; gef.: C 49,55, H 6,36, S 29,60.

Cyclohexanon-(1)-äthylendithioketal-carbonsäure-(4)-chlorid (Ib)

5,7 g trockenes Ia werden mit 24 cm³ Oxalylchlorid versetzt und nach Beendigung der Gasentwicklung 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des überschüssigen Oxalylchlorids im Vakuum verbleiben 5,5 g (89% der Theorie) gelbliches Öl, das sich bei der Destillation zersetzt und daher roh weiterverarbeitet wird.

9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetrathia-tetraspiro-[4,2,1,2,4,2,1,2]dicosan (IIb)

a) Aus Ib: Eine Lösung von 5,5 g Ib in 50 cm³ absolutem Benzol wird mit 15 cm³ trockenem Triäthylamin in 30 cm³ absolutem Benzol in Stickstoffatmosphäre 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 100 cm³ $CHCl_3$ wird das abgeschiedenes Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wird der Rückstand aus Amylalkohol/Benzol (1:1) umkristallisiert, wobei 1 g (21% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 321 °C erhalten werden. Identisch mit der nach b) dargestellten Substanz (IR-Spektrum).

b) Aus IIa: Ein Gemisch aus 100 mg IIa[2], 0,25 cm³ Dithioäthylenglykol und 2,5 cm³ BF_3-Ätherat wird in einem gut verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab, kristallisiert aus Amylalkohol/Benzol (1:1) um und erhält 113 mg (93% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 320 bis 323 °C.

Analyse: $C_{18}H_{24}O_2S_4$ (MG: 400,6). Ber.: C 53,99, H 6,04, S 32,01; gef.: C 54,10, H 6,21, S 31,55.

IR-Spektrum (Hauptbanden): 2930, 1740 (C=O), 1442, 1169 und 988 cm^{-1}.

2,12-Dihydroxy-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro-[3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (III)

In einem 25-cm³-Kölbchen werden 0,78 g sehr reines 2,8-Dibenzyloxy-5,10-dioxo-dispiro[3,1,3,1]decan[2] mit 0,6 cm³ Dithioäthylenglykol und 3 cm³ BF_3-Ätherat versetzt. Nachdem man gut verschlossen hat, wird kräftig geschüttelt. Anschließend läßt man 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen und gießt anderntags die gelbe Lösung unter Umschwenken in eine gesättigte Na_2CO_3-Lösung, die sich in einem Scheidetrichter befindet. Es wird kräftig durchgeschüttelt und die Lösung auf alkalische Reaktion geprüft. Man extrahiert mehrmals mit $CHCl_3$, wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral und trocknet über $CaCl_2$. Das $CHCl_3$ wird abgezogen – zuletzt im Vakuum –, der Rückstand mit etwas Xylol digeriert und das farblose Produkt abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Xylol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 200 bis 201 °C; Ausbeute 360 mg (50% der Theorie).

Analyse: $C_{14}H_{20}O_2S_4$ (MG: 348,3). Ber.: C 48,27, H 5,79, S 36,75; gef.: C 48,26, H 5,93, S 36,82.

IR-Spektrum: 3350 (OH), 2950, 2900, 1424, 1240, 1093, 1033 cm^{-1}.

2,12-Dioxo-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro-[3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (IV)

Zum gelben Komplex aus 3,5 g CrO_3 in 35 cm³ trockenem Pyridin läßt man eine Lösung von 960 mg III in 10 cm³ trokkenem Pyridin zutropfen; dabei hält man die Temperatur unter 20 °C. Nach 20stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit Eiswasser verdünnt und die tiefbraune Mischung mehrmals mit Äther/Benzol (1:1) ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet; dann wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus Propanol erhält man 730 mg (77% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 207 °C.

Analyse: $C_{14}H_{16}O_2S_4$ (MG: 344,4). Ber.: C 48,84, H 4,68, S 37,24; gef.: C 48,87, H 4,84, S 37,56.

IR-Spektrum: 2910, 1780 (C=O), 1370, 1028 cm^{-1}. NMR-Spektrum: Singulett bei $\tau = 6{,}60$, Singulett bei $\tau = 6{,}78$ (1:1).

1,4,9,12,16,19,22,25-Octathia-hexaspiro-[4,1,0,4,0,1,4,1,0,4,0,1]hexacosan (V)

Eine Mischung aus 100 mg IV, 0,2 cm³ Dithioäthylenglykol und 1 cm³ BF_3-Ätherat wird in einem gut verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anderntags saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus viel Amylalkohol um. Man erhält 115 mg (80% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 189 bis 190 °C.

Analyse: $C_{18}H_{24}S_8$ (MG: 496,7). Ber.: C 43,53, H 4,83, S 51,64; gef.: C 43,70, H 4,90, S 50,92, 50,85.

IR-Spektrum: 2940, 1420, 1279, 839 cm^{-1}.

2,16-Dihydroxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro-[3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1]tetracosan (VI)

3 g sehr reines 2,12-Dibenzyloxy-7,15-dioxo-tetraspiro[3,1,1,1,3,1,1,1]hexadecan[2] werden in 5 Anteilen zu 600 mg in je einem Kölbchen mit 0,6 cm³ Dithioäthylenglykol und 3 cm³ BF_3-Ätherat versetzt und analog der Darstellung von III weiterbehandelt. Nach Umkristallisieren aus Xylol erhält man 1,53 g (54% der Theorie) farblose Nadeln vom Schmp. 184 bis 185 °C.

Analyse: $C_{20}H_{28}O_2S_4$ (MG: 428,7). Ber.: 56,04, H 6,58, S 29,92; gef.: C 55,98, H 6,41, S 29,74.

IR-Spektrum: 3400 (OH), 2980, 2940, 1425, 1280, 1189, 1041 cm^{-1}.

2,16-Dioxo-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro-[3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1]tetracosan (VII)

Zum Komplex aus 5 g CrO_3 und 50 cm³ trockenem Pyridin läßt man – analog der Darstellung von IV – 1,53 g VI in 30 cm³ trockenem Pyridin zutropfen und arbeitet wie dort beschrieben weiter. Aus Propanol/Butanol (1:1) erhält man 1,3 g (86% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 219 °C.

Analyse: $C_{20}H_{24}O_2S_4$ (MG: 424,7). Ber.: C 56,60, H 5,70, S 30,20; gef.: C 56,84, H 5,83, S 29,42.
IR-Spektrum: 3000, 2940, 1780 (C=O), 1420, 1370, 1280, 1095 cm^{-1}.

1,4,11,14,20,23,27,30-Octathia-octaspiro-[4,1,1,0,4,0,1,1,4,1,1,0,4,0,1,1]dotriacontan (VIII)

200 mg VII werden in einem Kölbchen mit 0,4 cm³ Dithioäthylenglykol und 2 cm³ BF_3-Ätherat versetzt und analog der Darstellung von V weiterbehandelt. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Amylalkohol erhält man 222 mg (83% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 214 °C.

Analyse: $C_{24}H_{32}S_8$ (MG: 577,0). Ber: C 49,95, H 5,60, S 44,45; gef.: C 50,18, H 5,36, S 44,17.
IR-Spektrum: 2970, 2930, 1418, 1281 cm^{-1}. NMR-Spektrum: Singulett bei $\tau = 6{,}81$, Singulett bei $\tau = 6{,}91$, Singulett bei $\tau = 7{,}41$, Singulett bei $\tau = 7{,}65$ (1:1:1:1).

2,2,16,16-Tetraäthoxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro-[3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1]tetracosan (IX)

1,3 g VII werden in 20 cm³ absolutem $CHCl_3$ gelöst und dann mit 10 g absolutem Äthanol und 12 g Orthoameisensäureäthylester versetzt. Man leitet etwa 3 Minuten lang trockenes HCl-Gas ein und läßt verschlossen über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Durch Zugabe einiger KOH-Plätzchen wird neutralisiert, das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Phase zweimal mit $CHCl_3$ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Wasserbad im Vakuum abgezogen; der Rückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Methanol 1,3 g (74% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 104 bis 105 °C.

Analyse: $C_{28}H_{44}O_4S_4$ (MG: 572,6). Ber.: C 58,73, H 7,75, S 22,35; gef.: C 58,64, H 7,63, S 22,23.
IR-Spektrum: 2980, 2920, 1413, 1271, 1120, 1065, 1050, 945 cm^{-1}.

ARNO KRÖNIGER dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (BRD)

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Kolloquium über theoretische und strukturelle organische Chemie der ETH in Zürich

27. Mai 1968

Dr. B. SCHRADER (Institut für Spektrochemie, Dortmund), *Raman-Spektroskopie heute*

Mit der Entdeckung der sichtbaren Emission bei 6328 Å des Helium-Neon-Lasers im Jahre 1962 ergaben sich unerwartete Entwicklungsmöglichkeiten der Raman-Spektroskopie. Der bedeutsamste Unterschied gegenüber herkömmlichen Lichtquellen ist die um einige Größenordnungen höhere spektrale Strahlungsdichte (in Watt pro Fläche, Einheit des Raumwinkels und Wellenlängeneinheit) der Laser. Sie hat zur Folge, daß die gesamte Strahlung des Lasers in Brennflecken von der Größenordnung der Lichtwellenlänge konzentriert werden kann. Man kann daher von 1 mg Substanz intensivere Raman-Spektren erhalten als von 10 g Substanz mit herkömmlichen Anordnungen. Weitere Vorteile des Helium-Neon-Lasers sind:

1. Die Strahlung ist vollständig *polarisiert*, sie gestattet damit die einfache Zuordnung der Raman-Linien von Flüssigkeiten und Einkristallen zu den Schwingungsspezies.
2. Die Erregerlinie bei 6328 Å erlaubt die Untersuchung von Substanzen, die *gelb* oder *rot* sind (und die mit der früher üblichen blauen Hg-Linie 4358 Å nicht untersucht werden konnten).
3. Die durch die blaue Hg-Linie angeregte Fluoreszenz von normalen Verunreinigungen der Substanzen (Oxydationsprodukte, Schliff-Fett) erlaubte früher nur die Aufnahme der Raman-Spektren frisch gereinigter Substanzen – bei der Anregung mit der roten Linie bei 6328 Å ist die Störung der Raman-Spektren durch Fluoreszenz viel seltener.

Die Entwicklung von Laser-Raman-Spektrometern ist noch in vollem Fluß. Die meisten Geräte benutzen Doppelmonochromatoren zur Registrierung der Spektren; gleich wirksam, aber wesentlich einfacher ist die Kombination eines «Sekundär»-Interferenzfilters mit einem Einfach-Monochromator. Das Raman-Spektrometer «Moritz» des Instituts für Spektrochemie arbeitet nach diesem Prinzip, es erlaubt die Aufnahme von Spektren von weniger als 1 mg Flüssigkeit in Mikroampullen (Schmelzpunktsröhrchen), von Kristallpulvern, Einkristallen und gekühlten Proben.

Raman- und Infrarotspektroskopie sind komplementäre Methoden der Schwingungsspektroskopie: Im Raman-Spektrum finden sich die Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert, im Infrarotspektrum erscheinen die Schwingungen, mit denen eine Änderung des Dipolmoments verbunden ist. Infolgedessen zeigen sich im Raman-Spektrum besonders die symmetrischen Schwingungen einfacher Moleküle, die Schwingungen unpolarer Bindungen (z. B. C=C- und C≡C-Bindungen), und die charakteristischen Schwingungen der Gerüste größerer Moleküle. Einzelne Gruppen können oft durch «charakteristische Frequenzen», größere Baugruppen durch «charakteristische Spektren» charakterisiert werden. So erleichtern die Ergebnisse einer Computer-Analyse von 80 Steorid-Raman- und Infrarotspektren die Strukturaufklärung unbekannter Steroide. Vollständige Zuordnungen der Schwingungsspektren und die Berechnung von Kraftkonstanten sind meist erst dann möglich, wenn gleichzeitig vollständige Raman- und Infrarotspektren bekannt sind.

Besonders interessant sind die Aussagen der Raman- und Infrarotspektren von Molekülkristallen. Aus den Gitterschwingungen lassen sich zwischenmolekulare Kraftkonstanten gewinnen; die Aufspaltungen der Molekülschwingungen im Kri-

stallgitter ermöglichen Aussagen über dynamische Wechselwirkungen der Moleküle. So konnten beim Thioharnstoff alle «inneren» und «äußeren» Molekülschwingungen der Elementarzelle zugeordnet, die zwischenmolekularen Kraftkonstanten berechnet und Aussagen über die Strukturänderung beim Übergang in die ferrielektrische Tieftemperaturmodifikation gewonnen werden. *Autoreferat*

Société Chimique de Genève

21 juin 1968

Professeur B. TRÉMILLON (Université de Paris), *Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines échangeuses d'ions**

The different ways are reviewed through which complexation reactions are involved in performing separations by means of ion-exchange resins. In the case of metal ions, the apparent affinity differences of the cation-exchanger sulphonate resins towards these cations can be varied by addition of numerous complexing agents to the solution. But furthermore, since a few years, cation exchangers have been developed bearing functional groups (aminodiacetate, phosphonate, etc.) which act as chelating agents fastly bound to the resin matrix. Sorption of anionic complexes into anion exchangers (ammonium resins) provides another process in which metallic complexes are involved and which has been extensively studied for the last years.

The first part is devoted to a short survey on the physicochemical properties of the two chief chelating resins. In the case of many molecular solutes a sorption process may be conceived involving complex formation with the counter ions inside of an ion exchanger. This is a very interesting extension of the application of ion-exchange resin for molecular ligand separation, which is reviewed in the second part of the paper. In numerous cases, high selectivities are attainable by means of such processes; easy and fast separation can be sometimes carried out without need of the chromatographic methods. As for separating mixture components of very similar behaviours, their use is necessary so that an optimal efficiency of the chromatographic method may be obtained. *Autoréféré*

* Texte *in extenso* publié dans *Z. anal. Chem. 236* (1968) 472–98.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die medizinische Fakultät der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg im Breisgau verlieh Dr. rer. nat. MAX F. FURTER, Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel, den Titel eines Ehrendoktros der Medizin. Sie würdigte damit den weitblickenden Forscher, der sich in der Frühzeit der Ausarbeitung mikroanalytischer Methoden im chemischen Laboratorium mit namhaften Beiträgen an der Entwicklung dieses auch für die Medizin wichtigen Gebietes beteiligt hat.

Die Universität Tübingen verlieh Prof. Dr. CARL MARTIUS, Professor für Biochemie an der ETH, Zürich, die Würde eines Ehrendoktors.

Cellulosefabrik Attisholz AG. Dr. MAX RUTISHAUSER, Cellulosefabrik Attisholz AG, wurde zum stellvertretenden Direktor dieser Firma ernannt. Er versieht seit vielen Jahren auch das Amt des Vizepräsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und wurde in der Sitzung vom 27. Juni 1968 zum Vizepräsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie gewählt.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern ernannte Prof. Dr. med. SILVIO WEIDMANN zum Ordinarius für Physiologie und Direktor des Physiologischen Instituts. – An der medizinischen Fakultät hat sich Dr. med. HANS KOBLET als Privatdozent für Biochemie, speziell Molekularbiologie, habilitiert. – Dr. ERICH BAUMGARTNER, Kantonschemiker, wurde mit einem Lektorat für Lebensmittelchemie betraut.

Universität Zürich. Dr. HELMUT WERNER wurde als Assistenzprofessor für anorganische Chemie gewählt. – Prof. Dr. VERENA MEYER, außerordentliche Professorin für Experimentalphysik, wurde zur Ordinaria befördert.

Technikum Burgdorf. Auf Ende des laufenden Schuljahres tritt der Direktor des Technikums Burgdorf, RUDOLF SCHULTHESS, dipl. Bauingenieur, in den Ruhestand. Der Regierungsrat des Kantons Bern wählte als Nachfolger mit Amtsantritt auf den 1. April 1969 Vizedirektor HANS MARKWALDER, dipl. Elektroingenieur. Das Amt des Vizedirektors wurde Dr. MATTHIAS BRÖNNIMANN, Chemiker, anvertraut.

Monsanto Company. EDGAR MONSANTO QUEENY, der Sohn des Gründers der Monsanto Company, ist in St. Louis im Alter von 71 Jahren gestorben. Der Verstorbene trat 1919 in die väterliche Fabrik ein und war von 1928 bis 1943 deren Präsident. Es gelang ihm, die väterliche Fabrik zu einem Großunternehmen mit weltweiter Bedeutung auszubauen.

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die diesjährige Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet wie üblich im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln statt. Den Hauptvortrag hält R. ANDERS, University of Chicago, über «Chemische Vorgänge während der Entstehung des Planetensystems». Interessenten wenden sich um nähere Auskunft an den Präsidenten der SChG, Prof. Dr. H. DAHN, Institut de Chimie organique, rue de la Barre 4, Lausanne.

Sommertagung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen (SVCC). Die diesjährige Sommertagung des SVCC findet am 4. September 1968 in Zürich statt. Sie steht unter dem Thema «Optische Aufheller». Anfragen sind zu richten an das Sekretariat des SVCC, Postfach, 4002 Basel.

Spektrometertagung. In Bern wird vom 16. bis 18. September 1968 die 7. Spektrometertagung durchgeführt. Die Vortragsthemen umfassen alle Gebiete der automatischen Spektrometrie. Das Schwergewicht wird auf der Mitteilung praktischer Erfahrungen liegen, und es sollen vor allem auch andere Metalle

als Eisen und Nichtmetalle zur Sprache kommen. Anfragen für nähere Auskunft und Unterlagen für die Anmeldung sind zu richten an das Sekretariat der 7. Spektrometertagung, F. ARNET, Escher Wyß AG, Postfach, 8023 Zürich.

4. Internationale Abwasserkonferenz. Auf Einladung der Tschechoslowakischen wissenschaftlich-technischen Gesellschaft für Wasserwirtschaft findet vom 2. bis 6. September 1968 in Prag die 4. Internationale Abwasserkonferenz statt. Veranstalter ist die International Association on Water Pollution Research. Auskunft erteilt die Abwassertechnische Vereinigung e.V., Bertha-von-Suttner-Platz 8, D-53 Bonn.

Strukturprobleme und Transportprozesse in konzentrierten Elektrolytlösungen und in Salzschmelzen. Die Société de Chimie Physique und die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie veranstalten gemeinsam die obengenannte Tagung, die vom 17. bis 19. September 1968 in Montpellier (Frankreich) stattfinden wird. Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsengesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstr. 40–42, D-6 Frankfurt am Main.

MACHEVO *1968.* Vom 16. bis 23. Oktober 1968 wird in Utrecht zum 7. Mal die internationale Fachmesse MACHEVO veranstaltet, eine internationale Messe für Apparaturen, Anlagen und Zubehör für die Verfahrensindustrie, darunter die chemische, petrolchemische und pharmazeutische Industrie, die Nahrungs- und Genußmittelindustrie sowie die milchverarbeitenden Betriebe. Eine bedeutende Gruppe stellt auch der Anlagen und Apparate für die Abwasserreinigung, Trinkwassergewinnung, Luftreinigung und Abfallverarbeitung umfassende Sektor dar. Näheres ist zu erfahren bei Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Vredenburg, Utrecht (Niederlande).

LABEX *1969.* Vom 25. bis 29. März 1969 findet in Earl's Court, London, die größte Ausstellung Europas für Instrumente, Geräte, Apparaturen und Material für wissenschaftliche Laboratorien, die LABEX International 1969, statt. Vorgesehen ist auch ein Vortragsprogramm, in dem Spezialisten eine Übersicht über Neuentwicklungen auf ihren Arbeitsgebieten geben werden. Auskunft erteilt die UTP Exhibition Ltd., Racquet Court, Fleet Street, London E.C. 4.

INTERPLAS. Vom 18. bis 27. Juni 1969 wird in den Olympiahallen in London die INTERPLAS 69, Internationale Ausstellung für Kunststoffe, durchgeführt werden. Es werden Maschinen, Materialien und Produkte der Kunststoffindustrie aus allen wichtigen Produzentenländern ausgestellt sein. Nähere Auskunft gibt The Organizer, INTERPLAS 69, Dorset House, Stamford Street, London S.E. 1.

Internationales Symposium «Distillation» 1969. Vom 8. bis 10. September 1969 findet in Brighton (England) ein Symposium über das Thema «Distillation» statt, wobei folgende Teilgebiete zur Sprache kommen werden: Transport phenomena. – Vapour liquid equilibria. – Design and performance of distillation columns. – Automation. Anmeldungen von Beiträgen sind bis spätestens 2. September 1968 zu richten an The Institution of Chemical Engineers, 16, Belgrave Square, London S.W. 1.

EMPA-C. Die Hauptabteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe in St. Gallen hat einen 105 Seiten umfassenden Tätigkeitsbericht für das Jahr 1967 verfaßt und als Vervielfältigungsschrift herausgegeben. Darin wird umfassend Aufschluß gegeben über Aufgaben, Arbeitsleistung und Entwicklung dieser Institution.

The International Journal of Chemical Kinetics. Der Verlag Wiley/Interscience, New York/London, kündigt die Herausgabe dieser neuen, jeden zweiten Monat erscheinenden Zeitschrift für den Spätsommer 1968 an. Als Chefredaktor zeichnet S.W. BENSON unter Mitarbeit von D.M. GOLDEN, beide am Stamford Research Institute. Der Abonnementspreis soll $ 20.00 betragen.

Journal of Non-Crystalline Solids. Eine weitere neue Zeitschrift wird vom Verlag North-Holland, Amsterdam, für diesen Sommer angekündigt. Sie soll Glas und amorphe Materialien zum Thema haben. Die Schriftleitung hat J.D. MACKENZIE inne. Der Abonnementspreis beträgt Hfl. 72.–. Probenummern können beim Verlag, North-Holland Publishing Company, P.O. Box 103, Amsterdam-C, angefordert werden.

Philips Petroleum Company. In einem Vorort von Brüssel ist ein internationales technisches Zentrum der Philips Petroleum Company eingeweiht worden. Dieses soll zweierlei Aufgaben übernehmen: Erstens Untersuchungen und Forschung über die Produkte der Firma ausführen und zweitens die Abnehmer beraten. Probleme, die vom Rohmaterial, den Formen bis zu den Herstellungsmethoden und der Maschinenausrüstung reichen, sollen durch das neue Internationale Technische Zentrum der Philips Company in Brüssel behandelt werden und eine zweckmäßige Lösung finden.

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

ILMAC 1968

4. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie
2. Schweizerisches Treffen für Chemie
9. bis 14. September 1968
in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel

Wir haben nie außer acht gelassen, daß eine Vielzahl von Messen und Kongressen im In- und Auslande stattfinden und Aussteller und Besucher beanspruchen. Wir sind jedoch zur Überzeugung gelangt, daß bei der Bedeutung der Fragen der Ausrüstung und der Methoden der Chemie in Forschung und Praxis für Fachmessen wie die ILMAC nach wie vor ein wirkliches Bedürfnis besteht und daß die Durchführung innerhalb unserer Landesgrenzen begrüßt wird.

Die apparative und besonders die elektronische Ausrüstung erfährt dauernd Ergänzungen und Verbesserungen, die der Fachmann an einer Schau am besten verfolgen kann. Ihr Anwendungsgebiet im Laboratorium greift über die Versuchsanlage in das Produktionsgebiet hinein. Damit erhält der Begriff Laboratoriumstechnik zwangsläufig eine Erweiterung, den wir in der Verfahrenstechnik zum Ausdruck bringen wollen. Dieses Gebiet, das wiederum nicht durch deutliche Grenzziehung gekennzeichnet werden kann, wurde erstmals in die

ILMAC einbezogen. Die Fachmesse kann dadurch sicher nur gewinnen. Sie ist umfangreicher als 1966, ohne daß damit unser ursprüngliches Ziel, eine leicht überblickbare, instruktive Schau zu bieten, überschritten würde.

Einhellig vertraten die teilnehmenden Gesellschaften des 1. Schweizerischen Treffens für Chemie 1966 die Auffassung, diese Veranstaltung an der ILMAC 1968 weiterzuführen. Das Patronatskomitee konnte erweitert werden und umfaßt am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie die folgenden Gesellschaften und Institutionen:

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik SVMT
Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker
Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft
Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
Eidgenössische Kommission für Lufthygiene

Vortragsreihen führen an der Veranstaltung, die zugleich die 82. der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist, 8 Gesellschaften durch (siehe Programm *Chimia 22* [1968] 320, Nr. 7 vom 15. Juli). Außerdem wird der Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. V. UMBRICHT, Delegierter des Verwaltungsrates der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, an der Eröffnung der Messe und des Treffens zum Thema «Der Mensch im Zeichen des technischen Fortschrittes» sprechen.

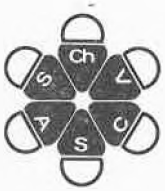
Die Tagungen und die Messe dürften damit jedem Teilnehmer und Besucher reichen Gewinn bringen. Jeder Fachmann und Interessierte sei zum Besuche herzlich eingeladen.

Wir möchten nicht verfehlen, allen Referenten, den Ausstellern und allen Funktionären außerhalb und namentlich den ausgezeichneten Organisatoren der Schweizer Mustermesse sehr für ihre Bereitschaft und ihre Arbeit zu danken, die ohne Zweifel zu einem Erfolg auch der 4. ILMAC führen werden.

Dr. Max Lüthi

Präsident des SChV und des Organisationskomitees der ILMAC

Verbandsignet



Wir suchen für unsere Drucksachen ein Signet in der Art des nebenstehenden, das wir hier nur als Beispiel wiedergeben. Es stellt keine befriedigende Lösung dar.

Wir laden alle unsere Mitglieder ein, uns Entwürfe oder auch nur Ideen, die graphisch ausgewertet werden könnten, zukommen zu lassen.

Der Vorstand nimmt in Aussicht, die Arbeit für ein befriedigendes Signet zu honorieren.

Wir bitten um Sendungen an das Sekretariat, Falkenstraße 12, 8008 Zürich.

Adreßänderungen

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

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1968, kumulativ für Januar bis Mai 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1968	Mai 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1967
Maschinen und Apparate	302 765	21,7	1 449 495	261 569	21,8	1 309 723
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	79 301	5,7	394 453	70 860	5,9	346 974
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	59 985	4,3	284 931	51 525	4,3	248 754
Diverse Fahrzeuge	12 777	0,9	54 920	7 096	0,6	36 190
Diverse Metalle	84 482	6,0	426 470	70 562	5,9	363 820
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 776	3,9	285 850	43 337	3,6	197 952
Uhren	192 478	13,8	843 467	164 220	13,7	816 402
Chemische Erzeugnisse	**297 706**	**21,3**	**1 446 053**	**256 618**	**21,4**	**1 295 091**
Textilien*	118 330	8,5	611 141	104 849	8,8	581 027
Erzeugnisse übriger Industrien	194 105	13,9	907 966	167 152	14,0	765 913
Total	1 396 705	100,0	6 704 746	1 197 788	100,0	5 961 846
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 16,6 %		+ 12,5 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1968	Mai 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1967
Maschinen und Apparate	167 485	10,4	752 818	153 420	10,1	741 443
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	84 020	5,2	388 039	67 956	4,5	340 163
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	35 891	2,2	162 672	31 419	2,1	156 815
Diverse Fahrzeuge	171 211	10,7	843 650	148 005	9,8	701 080
Diverse Metalle	148 926	9,3	774 560	160 875	10,6	791 740
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	64 502	4,0	321 845	77 413	5,1	307 377
Uhren	10 068	0,6	44 103	8 946	0,6	41 956
Chemische Erzeugnisse	**176 050**	**10,9**	**849 542**	**169 539**	**11,2**	**810 682**
Textilien*	131 712	8,2	736 076	126 165	8,4	739 404
Erzeugnisse übriger Industrien	619 128	38,5	2 865 766	569 420	37,6	2 659 765
Total	1 608 993	100,0	7 739 071	1 513 158	100,0	7 290 425
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 6,3 %		+ 6,2 %			

* Ohne Position 5910.01

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1968, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1968	Total Jan.-Mai 1968	Mai 1967	Total Jan.-Mai 1967	Mai 1968	Total Jan.-Mai 1968	Mai 1967	Total Jan.-Mai 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5402	23037	4212	20624	17207	83861	15638	75804
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	98020	486065	86546	435847	52010	264829	51958	270992
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	66569	312064	49480	267597	11986	63479	11276	52682
Düngemittel	*31a*	161	817	185	1120	4749	19211	5878	17870
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	65493	304588	53368	269740	13729	61721	11379	58457
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	14283	64395	12458	58865	5912	35881	6606	32666
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6277	33125	4993	26930	5019	24000	4768	21167
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	639	3334	717	3299	1975	8966	1421	7828
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	354	1486	268	2026	428	2059	532	2176
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	51	276	44	214	979	3512	718	2719
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	18763	116660	23747	112984	9733	51567	9644	45518
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	17405	79937	15801	76983	32994	151157	32134	144968
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	4289	20269	4799	18862	19329	79299	17587	77835
Total		297706	1446053	256618	1295091	176050	849542	169539	810682
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 16,0%	+ 11,6%			+ 3,8%	+ 4,8%		

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.

Jugoslawien

Gemäß der Neufassung der Vorschriften für die Durchführung von Kompensationsgeschäften mit dem Ausland vom 28. November 1967 ist für solche Geschäfte eine Sondergenehmigung der Nationalbank erforderlich. Sie sollen nur im Einzelfall genehmigt werden, insbesondere dann, wenn damit eine Steigerung der Ausfuhr von solchen Produkten erzielt werden kann, die im Ausland sonst nur schwer abgesetzt werden können.

Nigeria

Zur Erzielung weiterer öffentlicher Einnahmen wurden u.a. folgende fiskalische Maßnahmen getroffen: Der kürzlich beschlossene Importzollaufschlag wurde von 5% auf 7½% erhöht. Fast alle Waren, die his jetzt zollfrei importiert werden konnten, werden mit einer Einfuhrabgabe von 10% des Wertes belastet. Die Verbrauchssteuern u.a. auf Seife und Kosmetika werden angehoben. Neue Verbrauchssteuern von 10% werden u.a. auf Kosmetika und Parfums sowie Seife (Seifenreinigungsmittel ausgenommen) erhoben. Die Importlizenzpflicht wird wesentlich erweitert.

Iran

Neuestens wird auf praktisch allen Auslandsaufträgen eine Steuer von 4% erhoben. Diese wird von den Banken der Importeure bei der Annahme der Einfuhr-Registrierungsanträge eingezogen. Dieser neuen Steuer unterliegen auch Einfuhren ohne Devisentransfer.

Südvietnam

Die Sätze der Ausgleichssteuer, die bei der Einfuhr zahlreicher Waren erhoben wird, sind in vielen Fällen geändert worden. So wurden u.a. Medikamente, die bisher nicht der Einfuhrausgleichsteuer unterlagen, dieser Abgabe unterworfen, und zwar zum allgemeinen Satz von 10%.

Indonesien

Indonesien hat eine differenzierte Umsatzsteuer auf Einfuhren je nach Warenart mit Sätzen von 5%, 10%, 20% und 50% eingeführt. Als Basis der Steuereinstufung gilt der cif-Preis plus Zoll und Zollzuschläge, andere im «Entry Pass» enthaltene Einfuhrabgaben sowie die Hafenausgangsgebühren. Hierzu wird eine Gewinnspanne von 5% aufgeschlagen und der sich so ergebende Endbetrag mit dem für die jeweilige Ware geltenden Satz versteuert. Gewisse Waren, wie wichtige Medikamente und pharmazeutische Rohstoffe, sind von dieser Umsatzsteuer befreit.

Venezuela

Venezuela hat u.a. verschiedene Chemikalien zur Herstellung von Insektiziden usw. sowie verschiedene Vertilgungsmittel selbst wie auch bestimmte Desinfektionsmittel der Einfuhrlizenzpflicht unterstellt.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

The Application of Plasmas to Chemical Processing. Edited by Raymond F. Baddour and Robert S. Timmins. XVII + 206 pages. Pergamon Press, Oxford/London 1967. 115 s. – Avec le grand essor qu'a pris la physique des milieux ionisés en vue de la fusion contrôlée et de la propulsion spaciale, un grand nombre de techniques annexes ont été stimulées. La présentation des processus chimiques en milieu ionisé est le but de ce livre. On y décrit d'abord les différents types de décharges électriques dans les gaz, tels que l'arc continu, l'arc haute fréquence et les décharges micro-ondes de grande puissance. Les dispositifs ainsi que les formules de bases auxquelles obéissent les phénomènes électriques sont rappelés. Un chapitre entier est consacré aux méthodes de diagnostic et de leurs bases théoriques. L'accent est porté principalement sur la description des diagrammes d'équilibre thermodynamique des systèmes azote-oxygène, azote-hydrocarbures, fluor-hydrocarbures et fluor-azote-carbone. On y mentionne aussi la fixation du fluor avec l'oxygène, le soufre et les gaz rares. Un grand nombre de données expérimentales sont reportées, en particulier les vitesses de réaction contrôlant les synthèses endothermiques obtenues par refroidissement rapide à partir de phases stables à haute température. Le texte est toujours près de l'expérimentateur et de l'ingénieur envisageant de nouvelles synthèses rendues possibles par ce procédé. *R. Keller*

Titration in Non-Aqueous Media. Par I. Gyenes. 461 pages. Iliffe Books, Londres 1967. Relié 65 s. – Cet ouvrage très complet tient plus qu'il ne promet. Car, à propos de titration en milieu non aqueux, l'auteur nous donne toutes les théories acide-base du moment et s'étend sur les forces des acides et des bases, dans divers milieux. Il expose avec clarté la relation qui existe entre l'acidité, la basicité et la structure moléculaire. Moult détails sont donnés concernant les solvants, leurs propriétés chimiques et physico-chimiques. Evidemment, ces considérations théoriques, s'éloignent quelque peu de ce que cherche celui qui désire utiliser ce genre d'analyse, sans en connaître toutes les bases. Mais il y trouvera aussi son compte car dans la 2e partie, l'auteur décrit les applications et les techniques de dosage: purification des solvants, appareillage, mode opératoire, aussi bien pour les titrations acide-base que redox. Il s'étend aussi sur les indicateurs dont il donne une table très complète. – Citons quelques chapitres: Théories acide-base, force des acides et des bases et structure moléculaire. Propriétés des solvants. Titration des acides et des bases. Détermination du point équivalent redox. Suit une série de déterminations de diverses fonctions: énolique, imide, alcoolique, nitro, carboxilique, etc. Déterminaison des liaisons multiples: application de l'acétate mercurique comme réactif. Application du brome dans l'acide acétique. Détermination du soufre élémentaire et des composés organiques contenant du soufre. Application au nitrate d'argent avec la pyridine comme réactif. Titration redox en milieux non-aqueux. Titrations avec formation de complexes en milieux non-aqueux. Détermination du groupe alcoxyl, esters d'acide carbamique, composés organosiliconiques à phosphines substituées. – L'ouvrage se termine par un nombre important de références bibliographiques arrêtées, semble-t-il (les auteurs devraient préciser l'année) en 1964. – Ouvrage à recommander à tous ceux qui désirent acquérir des bases approfondies et connaître les possibilités analytiques que présentent les milieux non aqueux. *D. Monnier*

Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer. 2nd Edition. Herausgegeben von A. Standen. Vol. 14: *Nomenclature to Petroleum* (Resources). XIV + 867 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 sh. – In dem vorliegenden 14. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* sind wieder eine Reihe von wichtigen Stichworten von 63 Verfassern behandelt worden. Die unterschiedliche Auffassung der einzelnen Gebiete durch die große Anzahl der Autoren geht natürlich auf Kosten der Einheitlichkeit. Dabei kommen einige Kapitel zu kurz, andere sind dagegen zu eingehend behandelt. Bei der Organischen Nomenklatur ist z.B. der Geschichte sehr viel Raum, den organischen Verbindungen sehr wenig eingeräumt worden. Die Nomenklatur makromolekularer Verbindungen ist nur in der Literaturübersicht erwähnt, die biochemische Nomenklatur aber ausführlich dargestellt. Besonders lesenswert sind die Kapitel über Kernresonanz und Kernreaktoren, über Olefin-Polymere, Osmose und den Oxo-Prozeß. Sehr gut sind die Ausführungen über das amerikanische Patentwesen, bei denen die Richtlinien von 1966 berücksichtigt sind. Die Zusammensetzung des Petroleums ist nur sehr kurz auf 10 Seiten beschrieben, während den Penicillinen 55 Seiten gewidmet sind. Ihrer praktischen Bedeutung entsprechend nehmen die Peroxyde und Perverbindungen 90 Seiten ein. Alle wichtigen Anwendungen dieser Verbindungen als Radikal-

spender bei Polymerisationsreaktionen usw. werden erwähnt. Klare Darstellung der behandelten Titel, guter Druck und vorzügliche Ausstattung zeichnen auch diesen Band der Encyclopädie aus, die in keiner größeren Bibliothek fehlen sollte. *H. Hopff*

NMR *Data Tables for Organic Compounds*. Von F. A. Bovey. Vol. I. VIII + 610 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London/Sydney 1968. Gebunden 700 s. – Es handelt sich bei diesem Werk um die im heutigen Zeitpunkt umfassendste veröffentlichte Tabellierung von Protonenresonanzdaten. Von über 4200 vorwiegend organischen (ca. 99,5%) Verbindungen sind in sehr übersichtlicher Weise in 9 Kolonnen jeweils wiedergegeben: Fortlaufende Verbindungsnummer, Bruttoformel, Strukturformel, Lösungsmittel und Probenkonzentration, Temperatur und Standard, chemische Verschiebungen der verschiedenen Protonen, leider in der τ-Skala (mit Multiplizität), Kopplungskonstanten, Typus des Spektrums mit Zusatzbemerkungen, Literatur. Da die Verbindungen nach Bruttoformeln geordnet sind, ist die tabellierte Information ohne vorheriges ausgedehntes Studium einer Verschlüsselung leicht zugänglich. Durch die umfassende und im allgemeinen sorgfältige Datenwiedergabe wird sich in den meisten Fällen auch ein Nachschlagen in der Originalliteratur erübrigen. Vermutlich im Hinblick auf das Volumen des vorliegenden Bandes und auf noch zu erwartende Werke ist die Literatur lediglich bis und mit dem Jahr 1962 berücksichtigt worden. Vor 1959 veröffentlichte Daten fanden zum Teil als Folge mangelnder Präzision kaum Eingang. Es ist zu bedauern, daß diese Philosophie der Literaturberücksichtigung dazu führte, daß Daten Eingang gefunden haben, die überholt sind (vgl. Verbindung 1233). Gelegentlich sind auch Druckfehler bzw. Verwechslungen anzutreffen, wie dies für die Zuordnung der Signale für Verbindung 1233 der Fall ist. Der hohe Preis des Werkes (sFr. 399.–) wird leider die große Verbreitung, die es zweifellos verdienen würde, kaum zulassen. *W. Simon*

Cours de chimie organique. Par P. Arnaud. Nouvelle Version. Collection Enseignement de la Chimie, publiée sous la direction de A. Casadevall. 405 pages. Gauthier-Villars, Paris 1967. Broché 29 F. – Cet excellent ouvrage, publié pour la première fois en 1964, constitue une introduction à la chimie organique destinée en principe aux étudiants français des années propédeutiques (M.P.C., P.C.B., etc.); il correspond ainsi dans ses grandes lignes au programme du Cours général donné en Suisse aux étudiants de 1e année. Le manuel comporte deux parties, l'une dite de Chimie organique générale, où sont traitées en 70 pages les notions théoriques les plus fondamentales, l'autre, intitulée Chimie organique descriptive, où sont présentés en 300 pages les principales fonctions simples et multiples ainsi qu'un aperçu sur les applications industrielles de la chimie organique. Cette nouvelle version, outre diverses additions bienvenues, a été enrichie de trois chapitres nouveaux (compléments de stéréochimie, glucides, acides aminés et protéines), qui se distinguent, comme le reste du manuel, par une très grande clarté et une présentation soignée. Une série d'exercices judicieusement choisis termine chaque chapitre; une annexe en donne la solution ou, sinon, des indications destinées à guider le lecteur dans sa réflexion. Le livre comprend également un certain nombre de tableaux récapitulatifs très utiles où sont regroupées les méthodes de préparation et les propriétés des diverses fonctions. Parmi les rares erreurs d'impression, je me permettrai d'en signaler deux qui pourraient entraîner une certaine confusion: p. 263, «réarrangement benzylique» au lieu de «réarrangement benzilique» et, p. 303, la formule en perspective, qui devait être celle de l'acide S-lactique, est en fait celle de l'acide R-lactique. *R. Jaunin*

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7: *Fire Retardancy to Isotopic Labeling*. Herausgegeben von H. F. Mark, N. G. Gaylord and N. M. Bikales. IX + 870 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s. – Der vorliegende 7. Band der Enzyklopädie behandelt die Stichworte «Fire Retardancy» bis «Isotopic Labeling», deren Bearbeitung in den Händen von 55 Spezialisten aus Industrie und Hochschulen lag. Darunter befinden sich einige sehr wichtige Titel wie «Fluor containing Polymers», «Heat resistant Polymers», «Hydrocarbon Resins», «Inorganic Polymers», «Ion exchange Polymers», «Isocyanate» und «Isopren-Polymers». Unter den theoretisch wichtigen Kapiteln seien Flow Birefringence, Fractionation, Free-Radical-Polymerization, Gel Effect, Glass Transition, Homopolymerization, Impact Resistance, Infrared Absorption Spectroscopy, Inhibition and Retardation, Interfacial Polymerization, Isomerization Polymerization und Isotopic Labeling durch besonders gute Darstellung hervorgehoben. Die Anwendungstechnik ist durch die folgenden Stichworte vertreten: Flooring materials, Floor Polishes, Food and Drug Applications, Gelatin, Glycogen, Graphic Arts, Honeycombs, Horticultural and Agricultural Applications, Hydrogenation. Die Darstellung der einzelnen Titel ist fast durchweg auf dem neuesten Stand. Die in den Text eingestreuten Zeichnungen und Schemata sowie die chemischen Formeln sind klar und übersichtlich dargestellt. Die Literaturverzeichnisse am Ende der einzelnen Kapitel schließen meist mit 1966 ab. Erfreulich ist die rasche Aufeinanderfolge der Bände, die bei einem so rasch wachsenden Gebiet wie der Chemie der Polymeren besonders wichtig ist. Die *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* gehört in jede größere Bibliothek. *H. Hopff*

Coulometry in Analytical Chemistry. Von G. W. C. Milner und G. Phillips. X + 207 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 30 s. – Wie im Vorwort zu lesen ist, beabsichtigt der Herausgeber R. J. Magee unter dem Titel *Selected Readings in Analytical Chemistry* eine Schriftenreihe herauszubringen, die sich besonders an jüngere Studierende wendet und sich durch die folgende Art der Darbietung auszeichnet: Grundlegende Publikationen aus einem Teilgebiet der analytischen Chemie sollen (vollständig oder in ausgewählten Abschnitten) zusammengestellt und nachgedruckt werden. In einer vorangestellten Einführung wird der heutige Stand des Wissens auf diesem Gebiet in knapper Form dargestellt, aus der auch hervorgeht, wie die erwähnten Publikationen zum heutigen Stand beigetragen haben und sich darin einfügen. – Der vorliegende Band, der erste der Reihe, scheint den Absichten des Herausgebers in geglückter Weise zu entsprechen. – Der eilige Leser wird sich mit der Einführung (S. 1–124) begnügen. Jener aber, der dem Verfolgen einer Idee von ihren Anfängen an bildenden Wert zuerkennt, freut sich über die Beifügung von Originaltexten (S. 125–202), die es ihm erspart, selber aus der Literatur eine passende Auswahl zusammenzutragen. – Der erste Band richtet jedenfalls die Aufmerksamkeit auf die Bände, die noch folgen werden. *K. Huber*

Heteroaromatic Nitrogen Compounds. Pyrroles and Pyridines. Von K. Schofield. VIII + 434 Seiten, Butterworth, London 1967. Gebunden £ 6. – Wenn auf einem Raum von rund 400 Seiten – ein Buchumfang, in dem üblicherweise die ganze heterozyklische Chemie Platz findet – lediglich die Chemie von Pyrrol und Pyridin besprochen wird, dann ist dem Autor entweder das Unglück widerfahren, daß er die eigenen Längen nicht bemerkt oder aber er hat wirklich Gewichtiges auszuführen. – Im vorliegenden Buch dürfte letzteres der Fall sein. Die Ausführlichkeit, mit der die physikalisch-chemischen Erkenntnisse gebracht werden, dürfte jeden Theoretiker zufriedenstellen. Auf dem Hintergrund des aromatischen Verhaltens werden die beiden heterozyklischen Systeme entwickelt, wobei auch die für den organischen Chemiker praktisch unverständlichen rechnerischen Methoden (z. B. für Mesomerie und Resonanz auf der einen Seite, für Molecular Orbitals andererseits) bis ins Detail entwickelt werden. Der Autor erschöpft sich aber nicht darin, sondern bringt mit ebensolcher Gründlichkeit die Chemie des Pyrrols und des Pyridins zur Darstellung, und zwar jede Körperklasse in einer Dreiteilung: physikalische Eigenschaften, Substitutionsreaktionen, Eigenschaften der funktionellen Gruppen. – Sehr wertvoll sind die vielen Tabellen, solche über physikalische Eigenschaften und solche über das spektroskopische Verhalten. – Das vorliegende Buch dürfte wahrscheinlich der zur Zeit führende Beitrag zur Chemie der beiden im Titel genannten Heterozyklen sein. *A. Marxer*

Intermolecular Forces. Herausgegeben von J. O. Hirschfelder. Advances in Chemical Physics, Vol. 12. Herausgegeben von I. Prigogine und S. Rice. XII + 643 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 210 s. – Das Buch vermittelt einen umfassenden Überblick über den heutigen Stand der Theorie der zwischenmolekularen Kräfte und deren experimentelle Bestimmungsmethoden. Die Entwicklung einer Reihe raffinierter experimenteller Techniken in letzter Zeit machte es nötig, die Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergien entsprechend zu verfeinern. Während sich vor einigen Jahren die Diskussionen über zwischenmolekulare Kräfte auf die Wechselwirkungen zweier Edelgasatome in ihren Grundzuständen beschränkten, versucht man heute, die Zusammenstöße auch anderer Atomarten, sowohl in ihren Grundzuständen als auch in angeregten Zuständen, zu verstehen. Einer bestimmten Art von Zusammenstoß entspricht eine beträchtliche Zahl möglicher elektronischer Quantenzustände. Für jeden dieser Quantenzustände sucht man die Kurven potentieller Energie, welche die an den Atomen wirkenden Kräfte als Funktion ihres Abstandes bestimmen, zu ermitteln. – Um die Feinheiten der zwischenmolekularen Kräfte zu erschließen, müssen Experiment und Theorie aufeinander abgestimmt sein. In den ersten sechs Kapiteln wird ein Überblick über den heutigen Stand der Theorie gegeben. Die letzten vier Kapitel behandeln die experimentellen Methoden, wie Analyse von Bandenspektren

nach der Rydberg-Klein-Rees-Methode, Streuung von Molekularstrahlen, Druckverbreiterung von Spektrallinien im Mikrowellen- und IR-Gebiet und Kernresonanzspektroskopie von Gasen.

H. Arm

The Alkaloids, Chemistry and Physiology, Vol. X. Herausgegeben von R. H. F. Manske. XVIII + 668 Seiten. Academic Press, New York/London 1968. Gebunden $ 28.–. – Bei der Besprechung des vor kurzem erschienenen Bandes IX *(Chimia 22* [1968] 62) wurde dargelegt, daß er zusammen mit dem nachfolgenden und jetzt vorliegenden Band X die zweite Ergänzungsreihe des großen Übersichtswerkes bilden würde. Wie sein Vorgänger schließt sich auch dieser Band hauptsächlich an die Bände VI und VII an und erfaßt die Literatur der letzten zehn Jahre bis etwa Mitte 1967. Zahlreiche Kreuzreferenzen und eine übersichtliche Darstellung der Zusammenhänge erleichtern das Eindringen in die Materie. – Das Gebiet der Steroidalkaloide wird vervollständigt durch zwei große Kapitel über die *Solanum*-Gruppe (192 Seiten, 539 Literaturreferenzen und Tabellen mit physikalischen Konstanten von etwa 570 Verbindungen) und über die *Veratrum*-Gruppe (93 Seiten und 185 Literaturreferenzen). Anschließend finden die *Isochinolin-* und die erst vor drei Jahren im Spezialband VIII behandelten *Indol*-Alkaloide einige erneute Nachträge. Neben zwei kürzeren Abhandlungen über die *Erythrophleum-* und *Physostigmin*-Typen ist den in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten *Lycopodium*-Basen eine ausführliche Darstellung gewidmet. Als neuer Verbindungstyp tritt die Gruppe der *Taxus*-Alkaloide in Erscheinung. Schließlich sei auf einen Sammelabschnitt («Alkaloids Unclassified and of Unknown Structure») hingewiesen, der in alphabetischer Reihenfolge zahlreiche neue Informationen enthält, die sich in keines der vorangegangenen Kapitel eingliedern ließen. Er umfaßt Angaben über neu bearbeitete Pflanzen, über Isolierung, Strukturaufklärung und Synthesen von «Außenseitern», und er ist deshalb so nützlich, weil die zahlreichen Stichworte ebenfalls im Register aufgeführt sind. – Wie seine Vorgänger stellt auch der besprochene Band ein unentbehrliches und sehr willkommenes Hilfsmittel für den Naturstoffchemiker dar. *J. M. Müller*

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique. Publiées sous la direction de J.-A. Gautier et P. Malangeau. 17e série. 240 pages. Masson, Paris 1968. Broché 68 fr. – Le 17e volume de cet ouvrage traite principalement de l'application de la radioactivation à la chimie médicale, de la semi-microvolumétrie en phase hétérogène, de la détermination automatique du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les substances organiques, des méthodes physico-chimiques de l'étude du métabolisme des médicaments et de nouvelles méthodes d'analyse fonctionnelle. – Cet ouvrage a pour objet des mises au point. C'est la raison pour laquelle les sujets sont aussi différents. Ceci explique aussi le fait que les bases théoriques ne sont pas données et que les auteurs – il a en a 7 – s'attachent plus particulièrement aux développements récents sans entrer dans des explications qui les entraîneraient trop loin. – Le premier chapitre par exemple donne d'intéressants renseignements sur des irradiations *in vivo* des animaux et des êtres humains, sur les applications qui en résultent et les perspectives d'avenir. – Le 5e chapitre traite des méthodes d'analyse fonctionnelle par spectrofluorimétrie et montre qu'on dispose maintenant de nouvelles possibilités analytiques et qu'il est possible de mesurer des fluorescences UV et IR ou même les rayonnements β, cathodique, X ou γ. Remarquables moyens d'investigation. – La lecture de cet ouvrage ouvre à chacun des horizons nouveaux, donne des idées pour de nouvelles recherches ou applications et permet de se rendre compte de l'évolution des divers domaines de la chimie analytique appliquée.

D. Monnier

Chelatbildende Ionenaustauscher. Von R. Hering. Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Griessbach. XVI + 267 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1967. Gebunden MDN 31,–. – In der vorliegenden Monographie werden erstmals die Arbeiten über chelatbildende Ionenaustauscherharze zusammengefaßt und diskutiert. Der Autor arbeitet selbst auf diesem Gebiet und hat eine ganze Reihe hochreiner Harze synthetisiert, die sich durch eine bessere Selektivität und Trennschärfe als die normalen Handelsprodukte auszeichnen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß der Autor die eigenen Arbeiten etwas stärker herausstellt. Das Buch ist wie folgt eingeteilt: 1. Einführung (4 S.); 2. Historischer Überblick (14 S.); 3. Synthesen chelatbildender Ionenaustauscher (39 S.); 4. Einfluß der Synthesenwege auf die Eigenschaften der Iminodiessigsäure-Harze (11 S.); 5. Zur Übertragbarkeit der Monomeren-Komplexchemie auf hochpolymere Chelone (18 S.); 6. Das Verhalten der Chelon-Harze gegenüber Metall- und Wasserstoffionen (82 S.); 7. Die Verteilung von komplexbildenden Metallionen zwischen Chelon-Harzen und gelösten Komplexbildern (29 S.); 8. Redoxtitrationen an komplexierten Chelat-Harzen (5 S.); 9. Anwendung (38 S.). Im Literaturverzeichnis wurden 369 Zitate (bis Anfang 1967) aufgenommen, von denen 50 nur im Nachtrag (4 S.) berücksichtigt werden. Alle Teile des Buches werden gründlich behandelt und mit einer großen Anzahl Einzelheiten und Hinweisen belegt, die das selbständige Vertiefen in die Probleme des Gebietes ermöglichen. Die Anwendungsmöglichkeiten werden beim Analytiker sicherlich großes Interesse wecken. Vom komplexchemischen Standpunkt aus sind einige Mängel zu verzeichnen. So sind z.B. die folgenden Sätze unrichtig: «Neutrale Aminosäuren, wie Glycin, Sarkosin u. a., bilden in der Regel nur stabile 1:2-Komplexe. Die Stabilität ihrer 1:1-Komplexe hingegen liegt um mehrere Zehnerpotenzen tiefer ...» Die Ausstattung ist gut. *G. Anderegg*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Organic Reactions, Vol. 16. Herausgegeben von C. Cope. X + 444 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 117 s.

Kosmetologie. Zweck und Aufbau kosmetischer Präparate. Von J. S. Jellinek. 2., vollständig durchgesehene und verbesserte Auflage. 632 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1968. Gebunden DM 48,–.

Betriebsüberwachung mit Dokumentation und Patentrecht. Bearbeitet von Hertha Buchholz-Meisenheimer. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/2. Herausgegeben von W. Foerst. VII + 677 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1968. Gebunden DM 160,–.

Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions. Vol. III: *Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth.* 2nd Edition. Herausgegeben von M. Dub. XX + 925 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 98,–.

Imagination in Science. Von J. H. van't Hoff. Ins Englische übersetzt von G. F. Springer. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik I. VI + 18 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Steif geheftet DM 6,60.

Physical Constants of Linear Homopolymers. Von O. G. Lewis. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 12, herausgegeben von K. A. Wolf. VIII + 173 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 39,–.

Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung 5: *Grundverbindungen* III. Bearbeitet von J. Gömann, D. Hoppe und E. Poulsen Nautrup. Standardmethoden der praktischen Chemie. Verlag Vieweg, Braunschweig 1968. Best.-Nr. 4509. DM 6,80.

A New Chemical Structure Code for Data Storage and Retrieval in Molecular Spectroscopy. Von L. C. Thomas. 72 Seiten. Verlag Heyden, London 1968. Broschiert $ 4.00.

Steinkohlenteer. Chemie, Technologie und Verwendung. Von H.-G. und G. Collin. VIII + 245 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 54,–.

Chimie Nucléaire Appliquée. Von E. Roth. 630 Seiten. Verlag Masson, Paris 1968. Gebunden 98 F.

Progress in Phytochemistry, Vol. 1. Herausgegeben von L. Reinhold und Y. Liwschitz. X + 723 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 180 s.

Chemical Dynamics. Von J. B. Dence, H. B. Gray und G. S. Hammond. XII + 186 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Geheftet $ 2.95, gebunden $ 8.00.

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von H. Staudinger. 7., neubearbeitete und erweiterte Auflage, von W. Kern und K. Kämmerer. XX + 237 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 24,–.

Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. Von I. Prigogine. 3rd Edition. XVI + 147 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 56 s.

Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von J. Eggert, L. Hock und G. M. Schwab. 9., neubearbeitete Auflage. XII + 934 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Gebunden DM 72,–.

Lehrbuch der Pharmakognosie. Auf phytochemischer Grundlage. Von E. Steinegger und R. Hänsel. 2., neubearbeitete Auflage. XII + 531 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 78,–.

Indolalkaloide in Tabellen. Ergänzungswerk. Von M. HESSE. 249 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 70,–.

Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds. Von K. NAKAMOTO und P. J. MCCARTHY. XII + 382 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s.

Chemical Process Development, Part II. Von D. G. JORDAN. XXVI + Seiten 405 bis 1006. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 255 s.

Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VII. Herausgegeben von H. B. JONASSEN und A. WEISSBERGER. VIII + 227 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 150 s.

Chemische Elementarprozesse. Herausgegeben von H. HARTMANN in Zusammenarbeit mit J. HEIDBERG, H. HEYDTMANN und G. H. KOHLMAIER. XII + 487 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,–.

Biguanides. Von F. KURZER und E. D. PITCHFORK. Fortschritte der chemischen Forschung, Band 10, Heft 3. Herausgegeben von A. DAVIDSON, M. J. S. DEWAR, K. HAFNER, E. HEILBRONNER, U. HOFMANN, K. SCHÄFER und G. WITTIG, Schriftleitung: F. BOSCHKE. 98 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Broschiert DM 34,–.

Techniques of Thin-Layer Chromatography in Amino Acid and Peptide Chemistry. Von G. PATAKI. Revised Edition. XVIII + 218 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor (Michigan) 1968. Gebunden.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.* 6. Auflage. Band II: *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen.* 5. Teil, Bandteil b: *Transportphänomene II. Kinetik. Homogene Gasgleichgewichte.* Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. Herausgegeben von K. SCHÄFER. XII + 397 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 230,–.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik.* Neue Serie. Gruppe I: *Kernphysik und Kerntechnik.* Band 3: *Numerische Tabellen für die Berechnung von Winkelkorrelationen in der α-, β- und γ-Spektroskopie:* 3*j*-, 6*j*-, 9*j*-Symbole, *F*- und *Γ*-Koeffizienten. Von H. APPEL. Herausgegeben von H. SCHOPPER. VIII + 1202 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 328,–.

Analytical Gel Permeation Chromatography. Herausgegeben von J. F. JOHNSON und R. S. PORTER. American Chemical Society Symposium, held at Chicago, Illinois, September 1967. Polymer Symposia No. 21. VI + 344 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Geheftet 135 s.

Progress in Separation and Purification, Vol. I. Herausgegeben von E. S. PERRY. X + 392 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 154 s.

Techniques of Metals Research, Vol. 1: *Techniques of Materials Preparation and Handling,* Part 1. Herausgegeben von R. F. BUNSHAH. XIV + 386 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s.

Chemical Warfare, Pyrotechnics and the Firework Industry. Von T. F. WATKINS, J. C. CACKETT und R. G. HALL. VIII + 114 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1968. Gebunden 25 s.

Actinomycin. Nature, Formation, and Activities. Herausgegeben von S. A. WAKSMAN. X + 231 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 84 s.

Experiments in Modern Methods of Chemical Analysis. Herausgegeben von R. L. PECSOK. VI + 135 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Ringheft 38 s.

Topics in Pharmaceutical Sciences, Vol. 1: *Penicillins and Cephalosporins.* Effects of Hormonal Steroids on Cellular Processes. Based on Symposia Held in April 1967 Meeting of the American Pharmaceutical Association-Academy of Pharmaceutical Sciences. Herausgegeben von D. PERLMAN. X + 136 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 75 s.

Chemistry of Dissociated Water Vapor and Related Systems. Von M. VENGOPALAN und R. A. JONES. XVIII + 463 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 185 s.

Advances in Chromatography. Von J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER. Vol. 6. XX + 339 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 16.75.

Einführung in die Festkörperphysik I. Von K. H. HELLWEGE. Heidelberger Taschenbücher, Band 33. VIII + 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 9,80.

Actualités de Phytochimie Fondamentale. 3e Série. Von C. MENTZER, O. FATIANOFF und C. DESCHAMPS-VALLET. 336 Seiten. Masson, Paris 1968. Broschiert 180 F.

Marine Chemistry, Vol. 1: *Analytical Methods.* Von D. F. MARTIN. VIII + 280 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 5.75.

Les perspectives d'offre et de demande d'engrais dans les pays en voie de développement. Etude du Centre de Développement. 214 Seiten. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), Paris 1968. Broschiert.

Le Mercure. Par C. DUVAL. Que sais-je? Le point des connaissances actuelles, nº 1317. 126 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1968. Broschiert.

Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products, Vol. 2. Herausgegeben von H. A. BOEKENOOGEN. X + 681 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 200 s.

Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 3. Herausgegeben von L. R. EYRING. VI + 568 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1968. Gebunden £ 10.

List of Conversion Factors for Atomic Impurities to PPM *by Weight.* Von A. CORNU und R. MASSOT. X + 132 Seiten. Heyden, London, in Zusammenarbeit mit Presses Universitaires de France, 1968. Gebunden $ 10.00.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

*® Nylosanbrillantblau N-WL**

Mit Nylonsanbrillantblau N-WL*, einem neuen, einheitlichen Anthrachinon-Farbstoff ergänzt die Sandoz AG ihr Sortiment der Nylosan-N-Farbstoffe für Färbung und Druck auf Polyamidfasern. Das neue Produkt besitzt eine neutrale Nuance von hoher Brillanz. Es ist ein ausgesprochener Neutralzieher, baut dank der hohen Sättigungsgrenze sehr gut auf und deckt materialbedingte Streifigkeiten selbst ohne ®Lyogen P gut. Diese Eigenschaft macht es vor allem beim Färben von Geweben und Gewirken aus Filamentgarnen mit und ohne Texturierung zu einem interessanten Produkt. Nylosanbrillantblau N-WL* ist ausgezeichnet lichtecht. Dank seinen guten Naßechtheiten müssen nur dunkle Färbungen einer Nachbehandlung mit ®Nylofixan P bzw. Tannin/Brechweinstein unterzogen werden. Der neue Farbstoff kann ohne Blockierungserscheinungen mit allen Produkten aus der Nylosan-N-Reihe kombiniert werden.

Auf Mischungen aus Polyamid- und Elastomerfasern ergibt Nylosanbrillantblau N-WL* schon unter Verwendung geringer Mengen an ®Nylotan R gute Ton-in-Ton-Färbungen und wird deshalb auch auf dem Sektor der Badekleiderartikel auf Interesse stoßen. Als weitere wichtige Anwendungsgebiete sind das Auszieh- und Continue-Färbeverfahren für Polyamid-Teppiche und Differential-Dyeing-Qualitäten sowie das Space-Dyeing-Verfahren zu nennen. Außerdem eignet sich Nylosanbrillantblau N-WL* für das Pad-Roll- und – da es bis 130 °C beständig ist – für das HT-Färbeverfahren.

*Dermaoliv G**

Mit Dermaoliv G* vervollständigt die Sandoz AG, Basel, ihr Sortiment anionischer Farbstoffe zum Färben chrom-, semichrom- und vegetabilisch gegerbter Leder mit einem neuen, einheitlichen Azofarbstoff. Unter seinen Eigenschaften sind besonders hervorzuheben die gute Licht- und Trockenwaschechtheit, die sehr gute Schleifechtheit und sein gutes Egalisiervermögen. Dermoaoliv G* liefert auf verschieden gegerbten Ledern die gleiche Nuance und ist mit anderen Dermafarbstoffen, insbesondere mit Dermabraun D2G-L*, 5G 250% und 3G-L, kombinierbar.

® = Registrierte Marke.
* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

Der neue Farbstoff wird vor allem empfohlen für mittlere und dunkle Töne auf reinchrom- und kombiniert gegerbtem Oberleder; Chromveloursleder für Schuhe; für Bekleidungsleder, chrom- und semichrom- gegerbt als Narben- und Veloursleder; reinchrom-, chrom-synthetisch und chrom-vegetabilisch gegerbtem Handschuhleder sowie auf vegetabilisch und vegetabilisch-synthetisch gegerbtem Leder.

® Forondunkelbraun S-4BL Granulat*

Ihre Gruppe der hochsublimierechten Foron-S-Farbstoffe ergänzend, brachte die Sandoz AG, Basel, einen neuen Dispersionsfarbstoff für Polyesterfasern, Forondunkelbraun S-4BL* Granulat, heraus. Seine wichtigsten Merkmale sind neben der blaustichigen Nuance ein hervorragendes Aufbauvermögen, das unter HT-Bedingungen selbst schwarzbraune Färbungen auf Polyesterfasern erreichen läßt; die auch in tiefen Tönen ausgezeichnete Sublimierechtheit; gute Licht- und Naßechtheiten sowie eine gute Wolle- und Baumwollreserve.

Aufgrund dieser Eigenschaften wird Forondunkelbraun S-4BL* Granulat vorwiegend als Selbstfarbstoff für dunkle Brauntöne empfohlen. Es eignet sich besonders für HT-Färbungen auf Polyesterfasern, kann aber auch für die Carriermethode auf nicht-vorfixiertem Polyestermaterial eingesetzt werden. Weitere Einsatzgebiete sind der Polyesteranteil in Mischungen mit Wolle bzw. Baumwolle, das Thermosolverfahren auf Polyester und Polyester/Cellulose-Mischgeweben, das HT-Verfahren auf Triacetat und der Druck auf Acetat-, Triacetat – und Polyesterfasern. Auf allen diesen drei Fasern lassen sich tiefe Drucke erreichen, die gute Allgemeinechtheiten aufweisen.

® Nylosanblau N-5GL 200%*

Neben den Nylosan-E-, ausgesprochenen Egalisierungsfarbstoffen und den Nylosan-F-Marken, die Färbungen mit besonders guten Naßechtheiten ergeben, führt die Sandoz AG, Basel, eine weitere Gruppe, die Nylosan-N-Farbstoffe, in ihrem Polyamid-Sortiment. Dieser letzteren, einer Auswahl gut neutralziehender Produkte mit hervorragendem Aufbauvermögen, wurde nun Nylosanblau N-5GL* 200% hinzugefügt. Der neue Farbstoff ist ein ausgesprochener Neutralzieher, baut gut auf und deckt Streifigkeiten nach dem ® Lyogen-P-Verfahren gut. Er wird insbesondere für mittlere bis dunkle Färbungen bzw. Drucke empfohlen und kann sowohl als Selbstfarbstoff wie auch in Kombinationen neben Nylosangelb N-5GL, Nylosanorange N-RL und Nylosanrubin N-5BL eingesetzt werden. Seine Lichtechtheiten sind gut bis sehr gut, ebenso die Naßechtheiten der Färbungen und Drucke. Es müssen deshalb meist nur tiefe Nuancen einer Nachbehandlung mit ® Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein unterzogen werden.

® Nylosanorange N-RL

Nylosanorange N-RL, ein neuer Säurefarbstoff der Sandoz AG, Basel, zählt zur Gruppe der sehr gut neutralziehenden Farbstoffe für Färbung und Druck auf Polyamidfasern. Wie die übrigen Nylosan-N-Farbstoffe wird auch das neue Produkt mit Ammonsulfat und – besonders im Falle streifig färbender Polyamidmaterialien – mit ® Lyogen P gefärbt. Dank seinem hervorragenden Aufbauvermögen wird Nylosanorange N-RL vor allem für kräftige Selbstfarben sowie für Kombinationen empfohlen. So bieten speziell mittlere bis tiefe Braun- und Khakitöne ein weites Einsatzgebiet für den neuen Farbstoff, wo er neben Nylosanbordeaux N-BL oder -rubin N-5BL und Nylosanblau N-GL oder N-3GL als Kombinationselement eingesetzt werden soll.

Färbungen und Drucke mit Nylosanorange N-RL sind licht- und naßecht, so daß sich eine Nachbehandlung meist erübrigt. Die Färbungen sind weiß ätzbar. Als besondere Einsatzmöglichkeiten sind diejenigen im Hochtemperaturverfahren und auf Fasermischungen zu erwähnen, wo Nylosanorange N-RL eine gute Polyester- bzw. Baumwollreserve zeigt. Im Druck wird Nylosanorange N-RL 200% für Film- und Rouleauxdrucke nach dem Lyogen-TG/Lyogen-BC-Verfahren (50 : 50) empfohlen.

® Nylosanrot F-2R

Mit diesem neuen Azofarbstoff, einem neutralen, lebhaften Rot, vervollständigt die Sandoz AG, Basel, ihr Farbstoffsortiment für Polyamidfasern. Nylosanrot F-2R wird insbesondere für Space-Dyeing-Methoden und zum Färben von Polyamid-Teppichen empfohlen, eignet sich aber auch für Färbung und Druck auf anderen Polyamidmaterialien. Aufgrund seines kräftigen Aufbauvermögens sind dunkle Töne, z.B. lebhafte, satte Scharlach- und Rotnuancen, sein eigentlicher Einsatzbereich. Solche Färbungen sind gut lichtecht und genügen den an Teppichwaren gestellten Anforderungen. Nylosanrot F-2R kann sowohl für Uni- als auch für «Regular/Deep»-Differential-Färbungen – entweder nach konventionellen oder nach kontinuierlichen Methoden – verwendet werden.

Unter seinen weiteren Eigenschaften sind das gute Neutralzieh- und Migrationsvermögen zu erwähnen. Materialbedingte Streifigkeiten werden weitgehend ausgeglichen. Die Naßechtheiten der Färbungen und Drucke sind gut, können aber durch eine Nachbehandlung mit ® Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein noch verbessert werden.

® Sandocrylbrillantrot B-F 200%

Als weiteres brillantes Element ihrer Reihe kationischer Farbstoffe für Färbung und Druck auf Acrylfasern bringt die Sandoz AG, Basel, Sandocrylbrillantrot B-F 200% auf den Markt. Das neue Produkt aus der Klasse der basischen Methinfarbstoffe verfügt über eine brillante, neutrale Rotnuance und baut hervorragend auf. Sein regelmäßiges Aufziehvermögen, die gute Löslichkeit und Hartwasserbeständigkeit sind weitere erwähnenswerte Eigenschaften. Der neue Farbstoff ist geeignet für Färbungen bei Kochtemperatur, bei Hochtemperatur und nach Continueverfahren auf losem Material, Kammzug und Acrylkabel. Im Druck liefert es, nach der Benzylalkoholformel angesetzt, einwandfreie, haltbare Druckpasten. Die Färbungen und Drucke mit Sandocrylbrillantrot B-F 200% sind naß- und reibecht und weisen eine gute Trockenreinigungs- und Bügelechtheit auf.

Das Einsatzgebiet des neuen Farbstoffes umfaßt dank des sehr guten Aufbauvermögens vornehmlich kräftige Rottöne, wofür er sowohl als Selbstfarbstoff wie auch in Kombination mit Sandocrylgoldgelb B-RLE*, -orange B-3RLE*, -rot B-2GLE* oder -rubin B-RLE* eingesetzt werden kann. Sandocrylbrillantrot B-F 200% wird besonders auf dem Gebiet der Tricotagen und Damenkleiderartikel Verwendung finden.

® Sandocrylbrillantgelb B-6GL 200%

Mit diesem neuen Produkt aus der Reihe der basischen Cyaninfarbstoffe ergänzt die Sandoz AG, Basel, ihr Sortiment zum Färben und Bedrucken von Acrylfasern. Sandocrylbrillantgelb B-6GL 200% ist ein brillantes, grünstichiges Gelb, das sich durch ein regelmäßiges Ziehvermögen und gute Löslichkeit auszeichnet. Es ist sowohl für das Kochtemperatur- als auch für das HT-Färbeverfahren geeignet und kann ohne Schwierigkeiten in Continueverfahren auf losem Material, auf Kammzug und Acrylkabel appliziert werden. Sandocrylbrillantgelb B-6GL 200% ist hartwasserbeständig und ergibt – nach der neuen Benzylalkohol-Formel angesetzt – einwandfreie, haltbare Druckpasten. Seine Woll-, Zellwoll-, Polyamid- und Polyesterreserve ist gut. Echtheitsmäßig verfügt es über folgende Eigenschaften: gute Lichtechtheit, vorzügliche Naßechtheiten und sehr gute Reib- und Trockenreinigungsechtheit.

Dem neuen Farbstoff bietet sich ein weites Einsatzgebiet: Es dient einmal als Selbstfarbstoff zur Herstellung brillanter Gelbtöne, zum anderen als Kombinationselement neben Sandocrylgoldgelb B-RLE* für reine, neutrale Gelbtöne sowie neben Sandocrylblau B-3G für lebhafte Grünnuancen. In diesen Bereichen eingesetzt, stellt Sandocrylbrillantgelb B-6GL 200% auf dem Sektor der Tricotagen- und Damenkleiderartikel eine wertvolle Bereicherung der verfügbaren Sortimente dar.

® Terasil-/® Cibacetgelbbraun 2R ist eine neue Gelbbraun-Marke unserer Dispersionsfarbstoff-Sortimente, besonders geeignet als interessante Kombinationselemente für lichtechte Trichromiefärbungen. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen geführt:

Terasilgelbbraun 2R erzielt auf Polyestersubstraten sehr gute Licht- und Gebrauchsechtheiten. Für das Permanent-Preß-Verfahren besonders interessant ist die vorzügliche Trockenhitzefixierechtheit. Die sehr guten Reserveeigenschaften erlauben den Einsatz auf Polyester-Mischartikeln mit Wolle oder Cellulosefasern.

Cibacetgelbbraun 2R wird zum Färben von Acetat- oder Triacetatfaserstoffen verwendet. Ebenfalls auf diesen Substraten sind die sehr guten Licht- und Naßechtheiten von Interesse.

® Uvitex CK ist ein optischer Aufheller mit brillanter Weißnuance auf Cellulosefasern. Das Produkt ist besonders für die Anwendung im Foulardverfahren in Kombination mit Kunstharzen geeignet. Applikationstechnisch zeichnet sich Uvitex CK durch seine Hartwasserbeständigkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Alkalien und Salzen, weitgehende Säurebeständigkeit, gute Verträglichkeit mit anderen Appreturchemikalien und seine geringe Faseraffinität (endengleiche Weißeffekte im Foulardverfahren) aus.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 9 1968 Pag. 353–384

The Mechanism of Chemical Sensitization of Photographic Silver Halide Emulsions*

By Fritz Dersch

GAF Corporation, Photo & Repro Division, Binghamton, New York

Abstract

After an introduction giving a brief history of discoveries of chemical sensitization of photographic silver halide emulsions, the general role of all types of chemical sensitizers is given. This includes a description of chemically and non-chemically sensitized silver halide crystals, the functions of chemical sensitizers, the end products of chemical sensitization and their functions.

The mechanisms of the different types of chemical sensitization (sulfur, reduction, noble metal and combinations of these) are discussed.

I. Introduction

The photographic emulsion is normally prepared in a precipitation process, that is, an aqueous silver nitrate solution is added to an aqueous solution of halides and gelatin. During and after the silver nitrate addition, a growth of silver halide crystals takes place, which is enhanced by the presence of silver halide solvents such as potassium bromide or ammonia. This part of the process is called physical or Ostwald ripening. The sensitivity of the silver halide crystals to light generally increases with their size, but in order to reach the maximum sensitivity, the photographic silver halide emulsion has to be digested after removing the silver halide solvents by washing. This part of the process during which the emulsion is heated for a certain lenght of time is called second ripening, chemical ripening or afterripening. During this process, chemical sensitization (222) of the photographic silver halide emulsion takes place. It differs from the physical ripening (223) in that it has no effect on the crystal growth. Under certain conditions (1, 2), the sensitivity to light can be extended to longer wavelengths than that of the intrinsic sensitivity to UV and blue light.

Spectral sensitization (i.e., the method to increase the sensitivity of silver halide to light of longer wavelengths by adding sensitizing dyes) will not be discussed in this article. There is no evidence (175) that spectral sensitivity is influenced by chemical sensitization, both sensitizations being additive (176, 177, 178, 228).

When gelatin was introduced as a binder for photographic silver halide emulsions by Maddox in 1871, chemical sensitization was unknowingly invented. When Sheppard (3) isolated sulfur compounds from gelatin 40 years later, the importance of sulfur sensitization was realized. In 1931, Carroll and Hubbard (4) pointed to the reduction of silver halide to silver as the origin of sensitivity nuclei. The term «reduction sensitization» was introduced by Lowe, Jones and Roberts (5) in 1951. Thirty-three years ago, gold sensitization was discovered by Koslowsky (6) when he studied the effect of aurous complexes during the chemical ripening on light sensitivity. With this discovery, a new era in silver halide photography began. Photographic emulsions with higher sensitivity and finer grain were made possible and intensive work on the mechanism of chemical sensitization was pursued in many laboratories.

A discussion of mechanisms of chemical sensitization serves several purposes. First, it is necessary to gain an understanding of each part of this complicated system. The danger of over-simplifiying the explanations of the various effects of chemical sensitization has to be overcome and a deeper understanding, with the help of the tools of solid state physics and chemistry, has to be reached. The next step is the elucidation of the mechanisms of the combined effects of the different types of chemical sensitization.

II. Discussion

A. *Theory and Functions of the Products of Chemical Sensitization During Exposure*

According to the "concentration-speck theory" by Sheppard, Trivelli and Loveland (20), products of the chemical sensitization, silver and/or silver sulfide, called "sensitivity specks", concentrate upon exposure to radiation the photolytic products, i. e., silver ions form minute particles of silver, which are called "latent image specks." These act as nuclei for the catalytic reduction of silver halide during development. While this theory was useful for over ten years, it is now considered inadequate.

In 1938, Gurney and Mott (12a) advanced the following theory. When the silver halide crystal is struck

* Received June 24, 1968.

by light, the absorption of the light quanta causes the release of electrons from the bromide ions. These photo-electrons are trapped by the "sensitivity specks" which obtain a negative charge. Interstitial positive silver ions available in the crystal in a thermo-dynamic equilibrium move to these negatively charged specks and, in neutralizing them, form silver atoms, composing the latent image. The positive holes (bromine atoms) play no important part in the original GURNEY-MOTT theory.

This theory satisfies many aspects of photographic sensitivity [BERG (13)]. It also stimulated much research work, on the basis of which it was modified and supplemented.

MITCHELL (14, 15, 16, 18), in particular, proposed a theory which differed in several respects. He stressed the importance of the existence of structural imperfections and dislocations inside and on the surface of the silver bromide crystal (17), which he called "sensitivity centers." The products of chemical sensitization, e.g., silver sulfide, may be deposited on those reactive sites. Silver sulfide has two functions: to increase efficiency of sensitization, that is, attract and stabilize silver atoms and to act as an acceptor for positive holes.

Upon exposure to light, the following sequence of events was proposed by MITCHELL. Photo-electrons are liberated from the light-absorbing bromide ions. The electrons and the interstitial silver ions combine to form the latent image specks at sites adjacent to surface silver ions on kink and edge sites on the external surface, on jog and edge sites along internal dislocations or near a silver sulfide speck. Then (after the absorption of a second quantum) two bromine atoms combine to form neutral halogen molecules which can diffuse away from the surface or are trapped by a silver sulfide molecule on the surface. It is the function of silver sulfide to provide more numerous traps for these positive holes and thus protect the silver specks from recombination with bromine which would annul the photolytic reaction product.

This dual function of silver sulfide was demonstrated by MITCHELL (36) as follows: A silver bromide macrocrystal, sensitized with sodium thiosulfate, was exposed to light through a 1 mm wide slit. Upon development of the crystal in a surface developer, a dense black image of the slit was obtained. A similarly sensitized and exposed but not developed piece of the same crystal was treated with dilute chromic acid solution in order to oxidize the surface latent image in the slit area. This crystal was washed and dried and then uniformly exposed to the same light source and developed in a surface developer. This time, the slit area remained clear while the adjacent areas which had received only the second uniform exposure developed to black silver.

The results of this experiment could lead to the conclusion that the silver sulfide plays an important part during the first exposure, probably trapping positive holes and releasing silver ions:

$$Ag_2S + \text{positive hole} = AgS + \text{silver ion}$$

The diatomic molecules AgS, not being stable, might dissociate into silver atoms and sulfur atoms, these being in turn oxidized by the chromic acid solution at a higher rate than the silver sulfide. Some of these considerations are based on the assumption that in solid state surface chemistry the stoichiometric rules of classical chemistry are not necessarily obeyed.

Thus, according to the GURNEY and MOTT theory, the products of chemical sensitization are the trapping centers for the photo-electrons and according to MITCHELL they are the trapping centers for the positive holes. A compromise between the two principles has recently been suggested by BERG (225) and also by MALINOWSKI (229). BERG proposed that the natural trapping sites for electrons are structural defects whereas those for the positive holes are impurity ions in the crystal or on its surface. MALINOWSKI pointed to the formation of silver atoms upon the neutralization of trapped electrons by interstitial silver ions and to the supposition that sensitizers act as bromine acceptors and not as hole traps.

HAYNES and SHOCKLEY (22a, b) demonstrated the participation of photo-electrons in the photographic process when submitting an AgCl crystal in a pulsed electric field to a strong light exposure. They could show that photolytic silver is formed near the anode, thus demonstrating the mobility of photo-electrons in the crystal.

WEBB (23) and later HAMILTON, HAMM and BRADY (24) also exposed silver bromide grains in pulsed electric fields. They showed the liberated electrons drift in the electric field to be concentrated near the electrically positive side (anode) of the grain and also a reduction of silver ions to silver in the same region. A cloud of brominated gelatin appeared on the cathode side, thus indicating also a mobility of the positive holes, i. e., the bromine atoms, most likely by a charge exchange of halide ions and atoms adjacent in the crystal lattices.

KLEIN and MATEJEC (25a, b, c) conducted experiments in a steady electric field and showed the participation of interstitial silver ions in the primary photographic process. The interstitial silver ions moved towards the cathode.

WEST (26) showed the effects of a sulfur sensitizer, e.g., allyl thiourea on photoconductivity and on photographic sensitivity. Upon digestion, in the presence of a sulfur sensitizer, which presumably leads to the formation of silver sulfide, sensitivities of ten times that of the unsensitized emulsion could be observed. Simultaneously, the magnitude of the photocurrents was reduced, which could be attributed to the action of Ag_2S as deeper electron traps, in agreement with the theories by SHEPPARD, TRIVELLI and LOVELAND (20) and GURNEY and MOTT (12b).

HAMILTON and BRADY (28a, b, c) made conductivity measurements on the grains of a photographic emulsion

by employing flash exposures in pulsed electric fields and found that mobile silver ions are instrumental in the initial trapping of photo-electrons. They assumed that all electron traps are very shallow and that the electron is immobilized by its combination with a mobile silver ion. Lifetimes of positive holes were found to be ten times longer than those of electrons. Indications are that hole mobility is considerably lower than that of electrons, which was shown by MALINOWSKI and SÜPTITZ (30).

With regard to the function of the product of reduction sensitization (silver atoms) during exposure, MATEJEC (19) took the view that these silver specks adsorbed interstitial silver ions to become positively charged.

The following equations represent the present status of our knowledge of the role of the products of chemical sensitization during the formation of the latent image:

$$\underset{\text{absorption}}{\overset{\text{primary quantum}}{}} \quad Ag^+ + Br^- + h\nu \rightarrow Ag^+ + Br^0 + e^- \qquad (1)$$

a) For reduction-sensitized silver halide crystal:

$$Ag_{\text{sensitivity speck}} + Ag^+_{\text{int}} + e^-_{\text{photolytic}} \rightarrow Ag_2 \qquad (2)$$

(1) and (2) can be repeated for each quantum absorbed, thus enlarging the size of the latent image speck.

b) For sulfur-sensitized silver halide crystal:

$$Ag_2S_{\text{sensitivity speck}} + (\text{positive hole}) \rightarrow AgS + Ag^+ \qquad (3)$$

(positive hole): from primary quantum absorbed (see [1])

The Ag^+ in (3) can either combine with a reduction-sensitized Ag atom according to (2) to form Ag_2^+ which, after absorption of a second quantum, forms a Ag_2 sub-latent image speck.
Or, the Ag^+ in (3) can combine directly with the photolytic electron formed in the primary quantum absorption to form Ag_0.

When silver halide is exposed to light, photo-electrons and positive holes are formed. The positive holes, which are identical with halogen atoms, are removed by halogen acceptors at the crystal surface, such as Ag_2S or by other halogen acceptors at the surface. The photo-electrons react with interstitial silver ions to form silver atoms, first as latent silver nuclei (latent image) and finally as visible photolytic silver.

B. *The Mechanism of Chemical Sensitization in Presence of Photographic Gelatins*

The study of the mechanism of chemical sensitization of silver halide in "active" photographic gelatins is complicated by the presence of many "impurities" in the gelatin. Depending on their origin and method of manufacture, these gelatins contain a mixture of active compounds such as sulfur sensitizers, reduction sensitizers, fogging substances and restrainers (39, 42, 43, 109, 117, 142, 143, 145, 146, 222). Restrainers are compounds which can restrain crystal growth by being adsorbed on the grain and which can also restrain chemical ripening (222) for the same reason or because of their abilitiy to complex silver. They can also, by the same mechanism, restrain the formation of fog. Fog is caused by excessive chemical ripening, whereby developable silver is produced without exposure. Examples of restrainers are nucleic acids and their decomposition compounds such as purines and pyrimidines, e.g., adenine. Methods to determine their amounts in gelatine were recently worked out by RUSSELL and OLIFF (205 a and b).

The classical theory of the mechanism of chemical sensitzization, advanced by SHEPPARD, TRIVELLI and LOVELAND (20), originated at a time when only "active" photographic gelatins were used in commercial photographic emulsions. According to this theory, minute quantities of sulfur compounds contained in the gelatin and later identified to be mainly sodium thiosulfate (37) give rise to sulfur sensitization, i.e., the formation of silver sulfide. The importance of the reducing agent Na_2SO_3 present in active gelatin was shown by CARROLL and HUBBARD (38), leading to the formation of silver nuclei, which is the basis of reduction sensitization.

The study of the mechanism of chemical sensitization became even more difficult with gold sensitization (i. e., the speed increase when using gold salts in the chemical ripening stage) in the presence of active gelatin because of the reaction of the gold salts with the impurities in the gelatin and because of the complexing of gold by gelatin (41). STEIGMANN (40) reported a stronger complexing of gelatin with palladium than with gold so that it could be expected that, in the presence of palladium, more efficient gold sensitization is possible.

C. *Model Experiments*

A better understanding of the mechanism of chemical sensitization can be gained when studying the behavior of silver halide crystals in the absence of gelatin or of the gelatin impurities.

a) *Chemical Sensitization on Crystals*

EVANS, HEDGES and MITCHELL (44) contributed greatly to a better knowledge of the chemical sensitization by conducting their experiments with large strained and unstrained (after annealing) crystals of silver bromide. After exposure to light, no developable surface latent image with unsensitized strained crystals was obtained, but a latent image in the interior of the crystal (internal latent image) could be demonstrated. Then various methods of chemical sensitization, reduction, sulfur (by bathing in $Na_2S_2O_3$) and gold were applied. All three methods gave developable surface latent images.

Sensitization was also observed when digesting a crystal in a ½% solution of inert gelatin (a gelatin from which the active compounds had been removed) at moderately high temperature, preferably at *p*H of 3.5 to 8.5 and between p_{Ag} 3.5 to 8.5. This type of sensitization was attributed to the adsorption of silver ions and OH ions on the crystal, as WOOD (127, 128) had also observed in regular emulsions. Sensitization was obteined when the crystal was immersed in a highly diluted aqueous gelatin solution containing small amounts of thiosulfate. In this case, the maximum attainable sensitization was also dependent upon the concentrations of silver and hydroxyl ions in the gelatin.

Interesting were the experiments in which the stability of thin films of silver, gold and silver sulfide on silver bromide crystals were determined: Thin films of silver condensed on the crystals by vacuum deposition are not stable; the silver will disappear on storage. Dissolving these deposits with KCN, one will find that the silver has diffused into the crystal, but gold and Ag_2S will remain on the surface of the crystal. The silver which had disappeared from the surface of the crystal will appear again as internal fog (= Ag^0), when treating such a crystal with a solution of chromic acid and then with an internal developer containing silver halide solvents such as $Na_2S_2O_3$. If, however, this experiment was repeated with a crystal which had been also sensitized with silver sulfide by treatment with a dilute solution of sodium thiosulfate, no internal fog could be detected. This was explained by the function of silver sulfide to stabilize the silver atoms, silver sulfide adhering strongly to silver bromide possibly forming an adsorbed monolayer and thus holding the silver on the surface.

b) *Chemical Sensitization in Inert Gelatins*

The use of inert gelatins became a suitable medium to study the mechanism of chemical sensitization. Inert gelatins are those which contain practically no chemical ripeners, such as sulfur compounds or reducing substances, and little or practically no restrainers. AMMANN (45) designed a physical method to distinguish active gelatins containing both ripeners and restrainers and inert gelatins. In this method, the effect of increasing concentrations of gelatins during increasing times on the grain growth of silver chloride grains is determined by measuring the change of turbidity which is a measure of crystal size (for crystal sizes smaller than approximately 0.25 μ). The turbidity values are plotted against gelatin concentration with ripening time as a parameter. An inert gelatin, having little effect on grain growth, will give a group of parallel, horizontal lines.

Methods for deactivation, i.e., removing chemical ripening and restraining properties, of gelatins for photographic use were described by AMMAMNN (46, 142), KELLY (47), and CROOME and CLEGG (48). Inert gelatins with good physical properties, such as gel strength, setting point, melting point, viscosity, are now manufactured, using carbon treatment, ion exchange and control of liming.

KELLY (47) showed that sodium sulfite alone is a weak sensitizer for inert gelatin. Higher sensitivities can be obtained with sodium thiosulfate. The optimum sensitization for inert gelatin, practically reaching the sensitivity obtainable with the original active gelatin, is accomplished by using sodium sulfite and sodium thiosulfate. It appears that these sensitizers have a synergistic ripening effect.

c) *Comparison of Ripenings in Carrier-Free Suspensions and in Gelatins*

Comparing chemical sensitization in binder-free silver halide suspensions (prepared by slow sedimentation of silver halide and resuspension in water without gelatin) and in silver halide emulsions prepared in gelatins, FAELENS (49) obtained interesting results. He found that, in the presence of gelatin, the chemical ripening with $Na_2S_2O_3$ is considerably retarded; raising the temperature by as much as 20 °C is needed to reach the same speed as obtained in a gelatin-free suspension. FAELENS attributed this retardation of the ripening rate to the presence of restraining groups in gelatin (histidine, lycine and arginine) which complex silver ions and consequently counteract the formation of Ag_2S.

By comparing ripenings of silver halide suspensions without gelatin with those in gelatin, FAELENS (50) also found a remarkable difference in the efficiency of noble metal sensitization. In suspensions, he could readily sensitize with gold, platinum and palladium salts. In the presence of gelatin, however, he no longer observed any sensitization with platinum and palladium salts, and the sensitization with gold salts was reduced. This is explained by the stronger complexing power of the gelatin to these metals. Sodium thiosulfate will extract the gold ions from the gelatin by forming a gold complex, which is then adsorbed on the silver halide crystal. This will bring about a more efficient gold sensitization.

D. *Advanced Concepts Leading to Theories on the Latent Image*

a) *Structural Imperfections in Silver Halide Crystals*

One cannot discuss chemical sensitization without considering lattice defects in the silver halide crystals. One has to distinguish between natural and artificial defects (52, 56). The natural defects are those which occur in the silver halide crystal *per se*, such as FRENKEL defects (= interstitial Ag-ions), SCHOTTKY defects (vacant silver ion lattice sites), kink sites and jogs. They are most likely introduced during crystal growth, and their number is in thermodynamic equilibrium at any temperature. The artificial defects are caused by the introduction of elements other than silver and bromine, e.g., iodine, cadmium, lead or copper. They can lead to considerable distortions and dislocations and stresses in

the crystal (53, 55, 57, 63, 64, 111, 215), as does also sulfur.

Mitchell (112) demonstrated well-defined imperfections on surfaces of silver bromide crystals by producing silver upon prolonged exposure (printing out silver). This photolytic silver had separated within the crystal along imperfection and dislocation sites. Mitchell (36) found also that dislocations in silver halide crystals decrease when they are annealed in an atmosphere of halogen between 150–250 °C. This reduces the capacity of the crystal for chemical sensitization.

Since crystal imperfections and dislocations are intimately connected with crystal growth and crystal shape, a thorough study of these in relation to chemical sensitizing is of great importance (57). Silver bromide microcrystals are precipitated in the form of cubes or octahedra. Cube surfaces and octahedral surfaces differ from one another in that the octahedral surfaces are occupied by either silver ions or bromide ions, while cubic faces contain both ions side by side.

Irregular crystal forms in photographic emulsions can frequently be explained by twinning rather than dislocation (58, 59). It is possible that severe dislocations accompany the twinning (17, 60). It is also known that coalescence can exist among crystals, leading to internal disorder (61). Also, chemical ripening differs in different crystal forms. This could be shown by Moisar (62a, b and c) who could sensitize the cube-faced [100] and steplike octahedral-faced [111] crystal to a different degree. He found a difference in the extent of sulfur sensitization on octahedral crystals ([111] surfaces) and on cubic crystals ([100] surfaces). These observations lead to the suggestion to prepare photographic emulsion with controlled uniform crystal structure in order to obtain certain desired properties. These so-prepared emulsions may also add to a better knowledge of the mechanism of chemical sensitization.

b) *Topography of Sensitization Nuclei*

One can discern between the internal and external latent image using a technique described by Berg, Marriage and Stevens (164, 165): After exposure, development in a surface developer (not containing silver halide solvents) reveals only the surface latent image. Destroying the surface latent image after exposure in an oxidizing bath before development, followed by washing and development in a developer containing a silver halide solvent will yield the internal image.

Consequently, one has to discern also between internal and external sensitivity. Chibisov (220) studied surface and internal sensitivity and he found:

1. Chemical ripening influences both the external and the internal sensitivity, the external sensitivity becoming higher with ripening.
2. Oxidizing photographic layers before exposure to light with 0.25% chromic acid anhydride solution reduces both the external and the internal sensitivity. The external sensitivity can be partially and the internal sensitivity can be fully regenerated by hypersensitization in a triethanolamine solution.

Chibisov (52) studied the changes of internal and external sensitivity during the chemical ripening in presence of hydrazine, a reduction sensitizer, and thiourea, a sulfur sensitizer. Whereas the internal sensitivity remained unchanged, the external sensitivity went through an optimum when increasing the concentration of the two chemical sensitizers. Stevens (166) showed that most of the grains of indigested emulsion carried only internal image but that normally-sensitized emulsion at normal exposure levels formed also a surface image, the duration of the ripening influencing the internal and external sensitivities. The ratio of surface to internal sensitivity depends on the method of chemical sensitization used. Sulfur sensitizing will decrease internal speed and increase surface speed (93c, 101b). Reduction (5) and gold sensitization (93c) will increase both internal and external sensitivity. Mixed sensitization (gold, sulfur and reduction), also prolonged afterripening (167, 168), will lead to higher surface and lower internal sensitivity. But a high ratio of internal to surface image can be found in emulsions with a high silver iodide content (169a und b). No internal image is found in pure silver iodide emulsions (170). When impurities were introduced into a crystal in a model experiment in the form of a sandwich layer between two sheets of silver bromide, it could be demonstrated (67) that these impurities affect latent image formation according to their ability to trap electrons or positive holes, e.g., ammonium chloroiridite which is known to trap positive holes, enhances the formation of an internal latent image.

c) *Iodide, Silver, Silver Sulfide and Gold Sulfide as Hole Acceptors*

The iodide ion can act as a hole trap, because of its lower e^--affinity than that of Cl^- or Br^-, thereby functioning like a "sensitizer" (54, 65). The ability of silver sulfide to trap positive hole was demonstrated by Mitchell (36) in his slit experiment (see Paragraph A, page 354).

This trapping of positive holes by silver sulfide is an important function during latent image formation (7, 8, 36, 53, 66) and will prevent the rebromination of silver atoms on the crystal surface

$$Ag^0 + Br^0 \rightarrow AgBr$$

which otherwise would take place and cancel out the photolytic products.

Another medium which can serve as a trap for positive holes is the product of gold and sulfur sensitization:

$$Au_2S + \text{positive hole} = AuS + \text{aurous ion}$$

Still another substance which MITCHELL (36, 44) found to serve as an excellent trap for positive holes is silver chloroiridite. When thin sheets of silver halide crystals were immersed in a weak solution of potassium or ammonium chloroiridite, they were strongly sensitized. The trapping of positive holes may proceed according to the following scheme:

$$(Ag^+)_3\,(IrCl_6)^{3-} + \text{positive hole} = (Ag^+)_2\,(IrCl_6)^{2-} + Ag^+$$

WEST and SAUNDERS (67) confirmed the positive hole trapping by a sensitizing layer of silver chloroiridite in otherwise not chemically sensitized silver halide crystals.

PLATIKANOWA and MALINOWSKI (35) studied the fate of positive holes in silver bromide. The bleaching of a silver deposit by photo-excited positive holes drawn to the crystal surface by potential pulses can be used to determine the drift mobility of positive holes. Finding a measurable permeability of these in flat, heavily deformed crystalline sheets of silver bromide (careful annealing completely destroys the positive hole photo response of the crystals), they concluded that dislocations did not act as efficient hole traps, as in the case with electrons. They concluded further that the trapping centers for holes are different from those of electrons. Those positive holes which are not trapped internally reach the surface of the crystal and liberate atoms or molecules of bromine. It is then concluded that the formation of a stable surface speck of silver, the latent image center, is only possible in the presence of an efficient bromine acceptor, such as a chemical sensitizer. This agrees with HEDGES and MITCHELL'S (7) findings that a surface latent image was found only on crystals which were chemically sensitized.

d) *Low and High Intensity Reciprocity Law Failure*

Practically all silver halide emulsions show reciprocity law (BUNSEN-ROSCOE) failure (29d), i.e., the photo product, the developable silver, cannot be simply determined by the total exposure, the product of intensity I and time t ($I \cdot t$). A photolytic inefficiency exists in extreme regions of exposure, at very short and very long exposure times. The respective phenomena are called low intensity reciprocity law failure (LIRF) and high intensity reciprocity law failure (HIRF).

The mechanism of reciprocity failure is complicated or even uncertain and it has to be connected with a number of events. In the case of low intensity reciprocity law failure (29d), i.e., when the photons arrive at a very time delayed rate, the first event may be the thermal decomposition of a photolytically formed Ag-speck, e.g., Ag_3; $Ag_3^0 \rightarrow Ag_2^0 + Ag^0$ leading to an unstable system before the next active photon is absorbed, which would have regenerated a stable speck. A photolytic inefficiency may also be derived from a reaction of silver atoms with mobile holes, i.e., halogen (BERG, 82).

Mechanisms of high intensity reciprocity law failure (29d) were proposed by MOTT and GURNEY (74) and BERG (75). Basically, the inefficiency is due to the mobility difference of the silver ions and the electrons in reaching the sensitivity specks. The electrons having a much higher mobility will form a negative charge and will repel further electrons before all the silver ions arrive. These so-repelled electrons are lost for latent image formation; they recombine with positive holes to form Br^- ions (173). Also, the latent image silver may be produced in a more dispersed form, thus becoming less efficient as nuclei for the development, which is a cause of high intensity reciprocity failure.

The theories on chemical sensitization may receive some support from the study of reciprocity law failure. Extensive studies were conducted by HAUTOT (93d).

A non-chemically sensitized emulsion has a great low intensity reciprocity failure, presumably on account of the instability of the latent image silver nuclei. This low intensity failure is reduced by all kinds of chemical sensitization (16, 69, 70, 71, 72, 174): sulfur, reduction, combination of both, gold chloride, ammonium aurous dithiocyanate, because in these cases more stable, larger and less dispersed silver nuclei (latent image) are formed.

Although a primitive (non-chemically sensitized) pure silver bromide emulsion has no high intensity failure (HIRF, 93d), even when sensitized with reducing substances or gold sensitizer, high intensity failure occurs as soon as iodide is introduced into the silver bromide or when pure bromide or mixed silver-bromide-iodide emulsions are sulfur sensitized, e. g., with $Na_2S_2O_3$ or active gelatin. The effect of iodide in this respect is still debatable.

HAUTOT (172) assumed that sulfur sensitization reduces either the concentration or the mobility of interstitial silver ions in silver bromide grains, thus producing reciprocity law failure.

SPENCER and ATWELL (114b) found that very small amounts of sulfur do not produce HIRF but that high concentrations of sulfide ions will produce HIRF.

They postulate that sulfur sensitization may change the localized silver ion properties around the sulfide center on the grain or the electron trapping properties of the grains so that HIRF is introduced. JAMES and coworkers (76), also SPENCER and ATWELL (114b) found that gold latensification (see page 364) removed HIRF. They also reported that extended development will diminish but not remove HIRF.

HIRF was slight in a case where the amount of sulfur sensitization and the amount of gold sensitization were high, the gold apparently acting similar to its behavior in latensification. SPENCER and ATWELL (114b) concluded that "the degree of HIRF in a gold plus sulfur-sensitized bromide emulsion is a function of the relative concentration of the sulfur sensitizer and the accompanying gold sensitizer used."

e) *Solarization*

Solarization (29e) is decreasing developability of silver halide emulsions, which have received an extremely high degree of exposure to light. This can be graphically illustrated in a diagram (see curve in reference 29f) in which density and log E ($E = I \cdot t$; where I is light intensity and t is time of exposure) are plotted. Increasing exposure will lead to an S-shaped curve, in which the lower part is called the "toe", which is followed in an upward direction by a "straight-line portion" and which ends at the top with the "shoulder," reaching there the limit of developable density (maximum density).

If a photographic emulsion is exposed to higher light intensities, the developed density does not increase any more but will decrease and the curve will show a downward slope, indicating decreased developed density. This phenomenon (solarization) is also referred to as "reversal." Also, chemical prefogging methods are known (77a, b, c, 87) to bring a normal silver halide emulsion to a condition (resembling the shoulder region in the diagram) at which a strong exposure to light will lead also to a reversal.

Solarization can be best explained by the rehalogenation theory according to which photolytic halide reacts with the surface latent Ag image. The rehalogenation theory first proposed by HURTER and DRIFFIELD (80) and LÜPPO-CRAMER (81), and further elaborated by BERG, MARRIAGE and STEVENS (164) and FARNELL and co-workers (68) can be supported by the fact that addition of halogen acceptors such as nitrite to the emulsion before exposure will reduce or eliminate solarization (78, 203).

Rebromination was demonstrated by BERG (82) who showed that photolytic bromine, produced by very low intensity exposures, is capable of desensitizing neighboring exposed emulsion areas, producing there a white band (i.e., lower amount of reduced silver) upon further general exposure.

Further support of the rehalogenation theory was given by the experiments with silver bromide crystals which were conducted by MITCHELL and co-workers (7, 9, 17, 66). They concluded that, during exposure, the photolytic halogen, after having reacted with the silver sulfide, will also react with the surface latent image.

KLEIN and WAGNER (217) re-emphasized this theory when stating that after the consumption of the halogen acceptor, the positive holes will outnumber the electrons and the photolytic silver will be rehalogenated.

Solarization is mainly connected with the surface latent image, as shown by HAUTOT and SAUVENIER (83) who found no solarization in an internal developer after the surface latent image was removed.

Chemical sensitization will influence the degree of solarization (96). This can be concluded from the fact found by MEIDINGER (78) that an unripened emulsion did not solarize whereas chemically ripened emulsion showed a strong reversal. The tendency of an emulsion to solarize is enhanced by the presence of silver iodide (79).

According to HAUTOT (93e), physical ripening has a greater effect on solarization than chemical ripening, the tendency to reverse increasing with grain growth (217). MEIDINGER (78) had also reported that grain growth produced solarization.

Sulfur-sensitization tends to suppress solarization (202), possibly by providing more hole traps (66, 217). Ripening of silver halide emulsion or bathing with gold salts before or after exposure does not change their tendency to solarize (135).

f) *Herschel Effect*

The destruction of the latent image by red light, i.e., red light exposure before development, is called the Herschel effect (89, 90, 91, 163, 171, 216). A plausible mechanism for this effect was proposed by GURNEY and MOTT (12a) and is expressed by the following equation:

$$h\nu + Ag_n \rightarrow Ag_n^+ + e^- \rightarrow Ag_{n-1} + Ag_{int}^+ + e^-$$

A minute silver speck surrounded by silver halide will absorb a light quantum $h\nu$. An electron is ejected into the conduction band of the silver halide, leaving the silver speck positively charged and leading to the loss of a silver atom as an interstitial silver ion. There exists a relationship between the size of the latent image specks and the Herschel effect, the larger image specks being destroyed more slowly by the Herschel exposure.

It is not surprising, therefore, that increasing the size of latent image specks by latensification (see page 364) or by low intensity post exposure will reduce the Herschel effect (92). Latensification (see page 365) with mercury or gold can even eliminate it (92).

In this connection, it is also significant that high-intensity exposures leading to a more dispersed and less stable latent image are more susceptible to the Herschel effect than low intensity exposures. This relationship was studied by G. KORNFELD (73).

The Herschel effect is reduced in gold sensitized emulsion (92, 93a) presumably because of a stabilization of the latent image speck.

Sulfur sensitization has been reported to increase the Herschel effect (93a, 94) which can be explained as follows: The sulfur sensitization promotes trapping of electrons and interstitial silver ions, thus facilitating the dispersion of the latent image (93a).

Commercial products (Autopositive) have been developed utilizing the basic principles of the Herschel effect (86a, 86b, 201). In the presence of certain desensitizing dyes, this reversal is especially effective. These dyes very often induce the reversal in their absorption band. In this specific case, the reversal is called the spectrally-sensitized Herschel effect. This system is also commercially applied for document copying (86a and b).

Carroll and Kretchmann (84, 85) attributed the spectrally-sensitized Herschel effect to an oxidation, and Blau (88) showed indeed that oxygen is necessary to obtain reversal, e.g., with pinakryptol yellow.

E. *Mechanism of Sulfur-, Reduction-, and Gold-Sensitization*

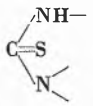
For a better understanding of the mechanism of chemical sensitization, it is necessary to deal in more detail with the different types of chemical sensitizations and their inter-relations with each other.

a) *Sulfur Sensitization*

In 1925, Sheppard (3) isolated sulfur compounds from gelatin and from certain stages in the manufacture of gelatin. These were identified as allyl isothiocyanate or allyl thiocarbamide. The effective sulfure sensitizer was believed to be obtained according to the following equation:

$$C_3H_5{-}N{=}C{=}S + NH_3 \rightarrow S{=}C\begin{matrix}\diagup NHC_3H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

It was found that organic compounds of the general structure



can act as sensitizers.

While Sheppard emphasized the presence of isothiocyanates in photographically active gelatins, he included also sodium thiosulfate as a sulfur sensitizer in his basic patent (97).

Steigmann (39, 98a, b, c) reported thiosulfates to be present in photographic gelatins and also studied the addition of these to inert gelatins. Steigmann's findings were confirmed by Krummenerl (99), Wood (37) and Russell (100a and b).

Beersmans and Borginon (117), and also Timson, Kliem, Steigmann and Kelly (144), gave a good review of methods to determine chemical sensitizers (115, 116) and restrainers.

There seems to be general agreement in the literature (101a and b, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109a and b, 110) that silver sulfide is produced during chemical ripening. Lorenz (111) observed the formation of silver sulfide from silver nitrate and labile sulfur containing compounds in a ½% gelatin solution at different *p*H values. He found the Ag_2S formation with thiosulfate independent of *p*H and temperature, pointing to the best suitability of this compound as a sulfur sensitizer.

Mitchell (112) visualizes the reaction of sodium thiosulfate with silver halide as follows:

$$S_2O_3^{--} + 2\ AgBr \rightleftharpoons Ag_2S_2O_3 + 2\ Br^-$$
$$Ag_2S_2O_3 + OH^- \rightleftharpoons Ag_2S + HSO_4^-$$

The thiosulfate ions are adsorbed to the surface of the silver bromide crystal and bromide ions pass into solution. The adsorbed molecules of silver thiosulfate react with OH ions to form molecules of silver sulfide. The silver sulfide is attached to the surface of the crystal.

There does exist condiderable disagreement, however, regarding the mechanism of sulfur sensitization.

On the basis of the slit experiment described earlier (page 354), Mitchell points out the dual role of Ag_2S during latent image formation: 1. the trapping of positive holes, and 2. the attracting of silver atoms and/or ions.

Hickman (21) had proposed two reactions according to which silver sulfide could react with bromine formed besides silver during exposure:

$$1.\ 2\ Br + 2\ Ag_2S \rightarrow 4\ Ag + S_2Br_2$$
$$2.\ 2\ Br + Ag_2S \rightarrow 2\ AgBr + S$$

These reactions were theoretically and experimentally supported by Mitchell (7, 44).

Spencer, Brady and Hamilton, and also Spencer and Atwell (114a and b) found that the centers produced by sulfur sensitization affect the distribution of the latent image silver. They concluded that the centers act as nuclei for the growth of the latent image presumably by increasing the depth of electron traps.

According to Hautot (93f), the sulfur sensitization may be explained by the following mechanism. Initially, bromide ions on the surface of the silver bromide crystal are substituted by sulfur ions causing considerable strain on the crystal. Some of these sulfur ions will cede electrons to silver ions and form silver atoms on the surface.

Chibisov and his collaborators (118, 119, 120) concluded from analytical and spectrophotometric data obtained by Kirillov and Broun (121, 122, 123) that in the main mechanism, in which labile sulfur compounds were involved, silver sulfide acted only as a catalyst for reduction of silver ions, forming silver specks as the sensitizing product. This conclusion was based on the observation of numerous absorption bands generated by exposure in silver halide crystals.

Moser (124) could not confirm the structure of absorption bands in the photolysis of thin crystal sheets and emulsion layers ascribed to silver centers by Kirillov, therefore throwing some doubt on the hypothesis of Chibisov.

Frieser and Ranz (213a and b), when experimenting with a radioactive thiosulfate in which the outer sulfur was labeled ^{35}S, showed that $Na_2S_2O_3$ becomes adsorbed to the grain. In the beginning of the ripening, thiosulfate ions could be desorbed by bromide ions when bathing in KBr solution, but not after a certain ripening time. From this, they concluded that first thiosulfate and then Ag_2S become attached to the grain during the ripening. Similar experiments were conducted by Spracklen (214) who concluded that silver sulfide is formed as molecules and

sensitization is a process of rearrangement of an inactive form to an active form of silver sulfide.

Harvey ((221) also studied by tracer methods the decomposition of thiosulfate during chemical ripening. He showed that although only a minor fraction of the sensitizer has decomposed at optimum sensitivity, a greater quantity has to be used for highest sensitivity.

In summary, it can be postulated that the end product of sulfur sensitization is Ag_2S, that it is intimately connected with the silver halide crystal, and performs such functions as to provide deeper electron traps than silver, to capture positive holes, i.e., react with halogen and stabilize the silver nuclei on the crystal surface. A still better understanding of the mechanism of these functions and their interrelation is desirable.

b) *Reduction Sensitization*

Photographic gelatins can also contain reducing substances, e.g., sulfite, aldehydes, sugars. Methods for the estimation of sulfite and other reducing substances in photographic gelatin were worked out by Wood (176). A method to determine the amounts of aldehyde was proposed by Armes (204).

The term reduction sensitization was introduced by Lowe, Jones and Roberts (5). They established the difference between reduction sensitization and sulfur sensitization by comparing an emulsion heated with stannous salt with an emuslion heated with a sulfur sensitizer. Earlier, Carroll and Hubbard (38) had pointed to sodium sulfite as an essentiel reducing agent for sensitizing silver bromide. As early as 1927, on the basis of oxidation experiments, Clark (125) concluded that the unexposed silver halide grains contained besides silver sulfide also silver.

In 1959, Chibisov (118) stated that the formation of photographic sensitivity is directly connected with the accumulation of silver centers.

Wood (127, 128) carried out experiments in which he studied pure reduction sensitization by excluding sulfur sensitization. He called it "silver digestion." He used inert gelatin and he afterripened, e.g., at a *p*H of 7.2 and a *p*Ag of 3.0. The photographic results compared favourably with those obtained when using $Na_2S_2O_3$ as a sulfur sensitizer.

A possible mechanism of the reduction sensitization was offered by Wood: Silver ions are adsorbed on the grain surface in the presence of co-adsorbed OH-ions and are reduced to silver atoms by traces of reducing substances still present even in inert gelatins.

In connection with Wood's publication, it is interesting that Bourne and Loening (129) have analytically shown that hydroxyl ions are adsorbed to a silver bromide precipitate, the degree of adsorption increasing with increasing *p*H.

Mitchell (112, 66) refers to Wood's paper and explains the reduction sensitization as follows: Small groups of silver atoms are produced which are sheathed in gelatin and not actually in contact with the surface of silver halide. Their function appears to be that of preventing regression of the surface latent image by reacting with liberated halogen.

The basic mechanism of reduction sensitization appears to be the formation of silver atoms by a reaction in which silver ions of the silver halide lattice are reduced. Reduction sensitization is more efficient in the presence of sulfur sensitization. This is explainable, according to Mitchell (36), on the basis that an existing monolayer of silver sulfide on the surface of the silver halide crystal adsorbs silver atoms; or according to Chibisov (206) who emphasizes the catalytic effect of silver sulfide on reduction sensitization. In either case, one can speak of a synergistic effect of reduction and sulfur sensitization.

c) *Gold Sensitization*

The mechanism of gold sensitization as suggested by Mueller (130a and b) and by Koslowsky (6), the original discoverer of the effect, is as follows: In the presence of reducing substances, metallic gold is formed during the ripening and desposited at certain selective sites on the crystal. Since gold is usually added as a complex salt, e. g., thiocyanate or thiosulfate, the complexing agent can etch the crystal surface, thus creating new active sites for the deposition of atomic gold.

A more complicated mechanism was proposed by Mueller (131) later, according to which aurous gold acts as a positive hole trap, pointing to the assumption that metallic gold enters the latent image. This is indicated by the fact that gold sensitized emulsions are only slightly affected by gold latensification (see page 365). Furthermore, it has been shown that the latent image centers in gold sensitized emulsions have greater resistance to oxidation (132, 133).

Spracklen (11) found in gold sensitized emulsions some resistance of the latent image to bleaching by mercuric chloride. Only part of the latent image could be bleached, and the proportion of resistant image increased with extended exposure time. No such resistance exists in gold-free sulfur sensitized emulsions. It was therefore concluded that this resistance of the latent image to bleaching is due to the presence in it of a definite quantity of gold. This gold is formed during the actual exposure and is derived from the surface of the grain of a gold-sensitized emulsion where it is firmly held, possibly in ionic form. Previously, experimental evidence that gold atoms or aggregates of gold atoms are formed during the gold sensitization was presented by Mitchell (66), by Faelens (136a–d) and by Eggert and Fischer (137).

James (218) «gold plated» latent image specks by bathing exposed photographic film in an aurous gold

solution, indicating a similar reaction during the gold sensitization.

The similarity in the chemical composition of the latent image centers in gold sensitized (aurous compounds applied during ripening) and gold latensified (aurous compounds applied after exposure) emulsion may point to a similar mechanism. The increased sensitivity of a gold-sensitized emulsion may be due to an increase in size of the sensitivity specks or more likely to a stabilization of the latent image speck, AgAu being more stable than Ag_2. No clarity exists on the question whether in this mechanism gold atoms are added to existing silver or whether part of the silver is replaced by gold, but this question was definitely raised by HAMM and COMER (134). It is also possible that greater catalytic activity of silver-gold or gold centers plays an important part in the mechanism of gold sensitization. While the complete elucidation of the mechanism of gold sensitization has not been accomplished yet, a great amount of knowledge has been collected in the last 33 years of gold sensitization (135).

d) *Combination of Sulfur- and Reduction-Sensitization*

Before gold sensitization was introduced, photographic emulsions were prepared in photographic gelatins containing "natural" sulfur compounds and reducing substances. Silver halide crystals formed and ripened in intimate contact with these chemical ripeners were thus exposed to combined sulfur- and reduction-sensitization.

After the pioneering work by SHEPPARD (3), CARROLL and HUBBARD (4), and STEIGMANN (140), the mechanism of this combined sensitization was studied by HAUTOT and SAUVENIER (109a, 132), POURADIER (138), WOOD (139) and MITCHELL (66).

There is generally agreement that sulfur- and reduction sensitization can be additive. This mechanism involves in its simplest form the formation of silver and silver sulfide centers. HAUTOT (93g) drew conclusions on the nature of these centers from the behaviour of the respective latent image centers during oxidation. He found the latent image centers of the mixed sensitized (sulfur-reduction) emulsions slightly more dispersable (oxidizable) than the latent image centers of a sulfur sensitized emulsion. He concluded that in the case of mixed sensitization, silver sulfide complexes are formed which contain more silver than in the case of sulfur sensitization. Therefore, less photolytic silver needs to be deposited during exposure of a mixed sensitized emulsion, or, in other words, a mixed sulfur-reduction-sensitized emuslion is more sensitive than a sulfur sensitized emulsion.

e) *Combination of Sulfur, Reduction and Gold Sensitization*

Gold sensitization in the presence of reducing agents in gelatin, such as reductones and aldehydes (150) can yield metallic gold. The interaction of gold salts with sulfur compounds in gelatin or with artificially added sulfur sensitizers gives rise to the formation of gold sulfide which had been previously proposed by STEIGMANN (147) and CLARK and MITCHELL (9).

STEIGMANN (40) first pointed to a possible complexing of gold with gelatin. This was later quantitatively proven by KRUMMENERL (148) and NARATH and TIILIKKA (41).

TAVERNIER and FAELENS (136d) could even show that in the presence of gelatin, 95% of the gold applied as aurous dithiocyanate is not available for sensitization because of the formation of a more stable "gold gelatinate." Certain modifications of gold sensitization in the presence of gelatin can be expected from microcomponents in the gelatin, such as active sulfur compounds, reducing substances and restrainers.

HAUTOT and his school (93b, c, 132) made considerable contributions towards the unraveling of the mechanism of the combined sulfur, reduction, and gold sensitization with the help of oxidation studies. Before chemical sensitization, the centers of chemical sensitivity are the internal and external crystal defects. The sensitization with reducing agents will lead to centers consisting of metallic silver, and the sensitization with labile sulfur compounds will yield silver sulfide.

These assumptions were supported by oxidation experiments. Treatment with a solution of diluted chromic acid (0.25%) had no influence on the primitive sensitivity (no chemical sensitization applied) of a photographic emulsion. But the speed increase obtained with sulfur and reduction sensitization could be diminished with this chromic acid solution.

Before gold sensitization was introduced, it was known that the external latent image of an emulsion prepared with an inert or active gelatin was oxidizable with dilute chromic acid solution. HAUTOT and co-workers found that the latent image of sulfur- and reduction-sensitized emulsion could be bleached but that gold-sensitized emulsion possessed an external latent image which was more resistant to oxidation. Only with a very dilute solution of chromic acid (0.025%) could a noticeable difference be observed between the latent image of a sulfur- and reduction-sensitized emulsion, the sulfur-sensitized emulsion yielding the more stable latent image. The latent image of a combined gold- and sulfur-sensitized emulsion is most resistant to oxidation.

An extensive study of the mechanism of gold sensitization in the presence of thiosulfate by FAELENS and collaborators (50, 136c, 149) led to the conclusion that sodium thiosulfate in the presence of aurous dithiocyanate will not act as a sulfur sensitizer. It will rather remove gold from the gold-gelatin complex and make it available for sensitization. In this mechanism, silver aurous dithiosulfate is formed on the silver halide crystal surface, where it will decompose during ripening into silver-gold-sulfide. It may also remain partially intact and become functional during the latent image forma-

tion, which is in agreement with the findings of other authors (11, 93, 132, 133, 134).

More precise information on the mechanism of gold-sulfur sensitization could be obtained by FAELENS and co-workers (51a and b) in a gelatin-free, pure silver bromide suspension. As sensitizing agent, they used gold thiosulfate [$Na_3(AuS_2O_3)_2$].

Two entirely different techniques were used. In a potentiometric titration, the addition of sodium aurous dithiosulfate showed an immediate decrease of *p*H. This was explained by a decomposition of the adsorbed complex according to the following equation:

$$5\ AgBr + 3\ Au(S_2O_3)_2^{3-} + 2\ H_2O \rightarrow AgAu_3S_2 + 4\ AgS_2O_3^- + 2\ H_2SO_4 + 5\ Br^-$$

Continued ripening led to the formation of the final product of this type of sensitization, silver-gold-sulfide, AgAuS, as follows:

$$AgAu_3S_2 + AgS_2O_3^- + AgBr + H_2O \rightarrow 3\ AgAuS + Br^- + H_2SO_4$$

These reactions were further proved by a second method in which the ripening was conducted with radioactive sodium aurous dithiosulfate with labeled gold ^{198}Au and with inner and outer labeled sulfur ^{35}S. From activity measurements on these so sensitized silver bromide suspensions, FAELENS and co-workers could draw the interesting conclusions that, at maximum sensitivity, aurous ions are completely built into the silver bromide lattice and that, at the same time, sulfide ions are formed. The correctness of the chemical equations derived from the first technique was also proven.

Although the results by FAELENS and co-workers appear very convincing, the conclusions which were reached earlier by MITCHELL (44) on mixed sensitization (silver, gold, sulfur) deserve consideration. On the basis of his experiments with single silver bromide crystals, MITCHELL indicates that one prerequisite is the existence of strained crystals or crystals with imperfect surfaces, on which the products of chemical sensitization, silver, gold or silver sulfide are deposited in a state of extremely fine dispersity. The silver sulfide forms a monolayer on the surfaces of the strained regions of the crystals while silver and gold exist as small groups of atoms at the interface of crystal and gelatin. Since silver and silver sulfide have a strong affinity for each other, the silver will be concentrated where the Ag_2S is. Then the gold will replace the silver.

Considering the results of all these investigations on the mechanism of the combined sulfur, reduction and gold sensitization, the following conclusions can be drawn:

1. The sensitivity specks obtained by using active gelatins resemble those obtained when artificially applying a sulfur sensitizer, such as $Na_2S_2O_3$. They could consist of silver sulfide on which metallic silver is adsorbed, attached or concentrated.
2. The sensitivity specks obtained with a reduction sensitizer such as stannous chloride, as well as the corresponding latent image, appear to be chemically identical and consist most likely of metallic silver.
3. The sensitivity specks and the latent image of a gold-sensitized emulsion, which resist oxidation, appear to be chemically different from those obtained by sulfur or reduction sensitization and were believed to consist of silver and gold until MITCHELL and also FAELENS could shown that it is more plausible that they consist of at least, in part, of gold-sulfide or of silver-gold-sulfide, AgAuS.

The "gold effect" may be based on more than one mechanism. Gold atoms may be superior to silver in catalyzing development. Gold-sulfide or silver-gold-sulfide formed during chemical ripening may act as positive hole acceptors and gold ions which have entered the silver halide crystal may serve as effective electron traps. Also, AgAu or AgAuS may be more stable than Ag_2 (sub-latent image) or Ag_2S, respectively.

f) *The Nature of Fog Centers*

Regardless of the type of sensitization applied, upon prolonging the afterripening or increasing the concentration of the chemical sensitizers, a state is finally reached where developable centers are formed without the need of exposure to light. This state is known under the term of "fog." A better knowledge of the nature of the fog centers should be helpful in the understanding of the mechanism of chemical sensitization, if one could assume that they are chemically identical with the sensitivity specks.

The fog which commonly occurs when photographic gelatin silver halide emulsions are ripened beyond the point of maximum sensitivity was studied by CHIBISOV and TITOV (151). They concluded that the fog nuclei are silver particles which have reached a certain critical size.

CHIBISOV and co-workers (152, 153) also pointed to the amorphous structure of the fog centers resembling in this respect the latent image centers, which, due to their small size (only a few silver atoms at the minimum), are also assumed to be amorphous.

A systematic study of fog centers in reduction, sulfur and gold sensitizing was described by HAUTOT (93b).

Fog centers of reduction-sensitized emulsion, like the latent image, proved to consist of more metallic silver than the sensitivity specks. They become easily oxidized. By applying chromic acid solutions of different concentrations, and surface and internal developer, respectively, it was even possible to distinguish between the internal

and external fog centers, a more concentrated oxidizer being required to destroy the internal centers.

Fog centers of sulfur-sensitized emulsions consist of silver and silver sulfide. They behave differently from those of reduction sensitized emulsions in that they are less easily oxidized.

The nature of these fog centers was also studied by BASSETT and DICKINSON (141) by sensitizing emulsions with different amounts of thiourea and subjecting them to a bleach of chromic acid and also to a treatment in dilute solutions of gold thiocyanate prior to exposure and development. These investigations support the view that fog centers can consist of silver and silver sulfide.

Fog centers of gold-sensitized emulsions behave as if they contain gold. They very strongly resist the attack of oxidizing agents.

Fog centers of gold-sulfur combination sensitization are believed to consist of gold sulfide and silver.

Fog centers of reduction-gold combination sensitization behave like gold-silver particles containing more gold and silver than the sensitivity specks.

F. *Other Methods of Sensitization*

a) *Sensitization with Noble Metals from the Platinum Group*

The difference in efficiency when sensitizing with platinum and palladium salts in gelatin-free suspensions and in the presence of gelatin was already discussed (see paragraph C-c, page 356). The patent literature (226a) discloses the enhancing of sensitivity of photographic silver halide emulsion by the incorporation of water-soluble salts of platinum metals in group VIII of the periodic system and (226b) the effect of palladium salts to sensitize the emulsions sensitized with gold compounds and to reduce the reciprocity failure at low intensities.

Sensitization studies with ammonium chloroiridite were carried out by MITCHELL and collaborators (9, 44), STEIGMANN (154) and WEST and SAUNDERS (67). WEST and SAUNDERS found the sensitizing effects of ammonium chloroiridite, $(NH_4)_3\,IrCl_6$, and ammonium chloroiridate, $(NH_4)_2IrCl_6$, identical. Both salts enter a reversible redox equilibrium, and silver chloroiridate spontaneously decomposes to form silver chloroiridite (155).

The contrast-improving properties (i.e., steepening of gradation)—(see curve in reference 29f)—of rhodium salts were described by POKORNY (158), and a mechanism proposed by WELZEL (159), according to which a selective destruction of sensitivity centers, most likely in the larger grains, takes place.

b) *Sensitization by Other Metals and Compounds*

LARSON, MUELLER and HOERLIN (131, 160) reported that bivalent lead or cadmium ions, when co-precipitated with silver halide to increase the sensitivity of iodobromide emulsions to X-ray and gamma radiation, simultaneously decrease the sensitivity to light.

BERRY and SKILLMAN (227) attributed the effects of lead ions to their adsorption on the silver bromide surface and emphasized the reduction of rate of OSTWALD ripening.

POLSTER (156) reported the increase of sensitivity of an emulsion to X-rays by thallium ions and the co-precipitation of these ions were investigated by HIRSCH (157).

Many compounds have been proposed in the patent literature as "sensitizers" in photographic emulsion, e.g., polyoxyethylenes (162), but most of these are considered to function as development accelerators (29b and 224).

c) *Hypersensitization*

Hypersensitization is a method to increase the sensitivity of a photographic emulsion before exposure. The sensitivity increase can be accomplished by bathing film in pure water, whereby presumably bromine ions are removed and the silver ion concentration is increased (179, 180). Other methods comprise bathing in various solutions such as ammonia, amines and silver salts (181, 182). Hypersensitization of nuclear emulsion (used to record the photographic effect of ionizing particles such as α-particles, electrons, protons) with triethanol amine has been described in the literature (183, 184) and the effect ascribed to the generation of centers for capturing electrons in the conductivity band. The same explanation can apply in the hypersensitizing by short pre-exposure.

Hypersensitization has been reported to decrease the low intensity reciprocity law failure (185, 186) which is of particular interest in astronomy and spectrography where usually long exposures are required due to the low light intensity available.

Mercury vapor hypersensitization, proposed by DERSCH and DUERR (126), also considered an example of reduction sensitization (5, 187), may be attributed to the formation of an amalgam with silver specks. The same mechanism may apply to the latensification (see next paragraph) with mercury (126), however, with the difference that the amalgam is formed with the latent image.

d) *Latensification*

Whereas hypersensitization effects some of the products of chemical sensitization, e.g., silver specks, latensification is believed to modify the latent image. The term latensification is used for those methods which are applied after exposure for the purpose of increasing the sensitivity of a photographic emulsion. This sensitivity increase can be accomplished with certain chemical solutions or vapors or with an overall low intensity post-exposure (200).

Latensification by mercury vapor is more stable than the corresponding hypersensitizing effect and does not change the shape of the reciprocity curve (29c). This effect and also the latensification by low intensity post-exposure can be explained as follows (SHEBERSTOV and VENDROVSKII, 194): The size of the latent image centers are increased, resulting in an increase in the rate of development.

Chemical agents which produce latensification were described by SHEPPARD, VANSELOW and QUIRK (188). Latensification with aurous thiocyanate or thiosulfate was described by JAMES, VANSELOW and QUIRK (76) and by MUELLER (130a).

Latensification can be achieved with hydrogen peroxide (189), with organic peroxides, such as benzoyl peroxide (191a and b, 192, 193), and with perborate (190). Other effective latensifying agents are sulfur dioxide (195), bisulfite (196) and vapors of organic acids, such as formic acid or acetic acid (197), guanidine carbonate (198), polyalkylene amines (199).

The mechanism of latensification can be explained as an increase in size of sub-image centers (centers which do not contain enough silver atoms to make them developable), or as an increase of the number of mobile silver ions (188), or more precisely, as a release of surface silver ions leading to a reduction to silver at the sub-image and latent image centers.

III. Summary, Conclusions and Outlook

The theroretical considerations involving the chemical sensitization and the formation of the latent image are still, in part, highly speculative. The application of solid state physics and chemistry has considerably aided in getting a clearer understanding of these relationships. It is expected that more work in this theoretical field will eventually lead to an elucidation of the mechanism of chemical sensitization.

Great difficulties still exist in the correct interpretation of the combined (gold, sulfur, reduction) sensitization. The conception of the Russian scientists, under the leadership of CHIBISOV (206) has been very stimulating. A better understanding of the correlation of the different types of sensitizations has been accomplished by HAUTOT and his school (93). Recent contributions by FAELENS (51a und b) seem to point the way to the elucidation of the mechanism of the combined sensitization.

With a deeper understanding of these mechanisms, it may be possible to answer the question about the ultimate sensitivity of the photographic silver halide emulsion. A special conference on "The Ultimate Sensitivity in Photography" was held by the Royal Photographic Society in London in December 1960 (207), and these are some of the principal conclusions: One pre-requisite for obtaining ultimate speed is the best possible quantum yield of the photographic emulsion. FARNELL and CHANTER (209) pointed out that grains of high speed photographic emulsions have to absorb four quanta in order to make them developable and that the minimum size of a developable latent image speck consists of four silver atoms. Confirming this, KLEIN (210) drew the conclusion that the sensitivity of the most sensitive grains known today could only be increased by a factor of 4, even if it were possible to render grains developable by absorption of only one quantum. Similar conclusions were reached by VENDROVSKII and SHEBERSTOV (211). FRIESER (212) pointed out that the photographic process cannot be improved beyond certain limits for practical and theoretical reasons, limiting factors being, for instance, graininess.

In conclusion, it must be admitted that it is difficult to reconcile all the various ideas about the possible mechanism of chemical sensitization. One is reminded of many doors, for each of which one needs a different key. There is no master key available yet to open all the doors. In 1951, Professor BERG (219a and b) gave a very fine review on the mechanism of chemical sensitization in Birmingham (England). At that time, Dr. BERG stated that "it is difficult to find one's way through the labyrinth of facts which have become known on chemical sensitization." Even today, we have not yet found our way out of this labyrinth.

References

1. J.G. CAPSTAFF and E.R. BULLOCK, *J. Franklin Inst. 190* (1920) 871.
2. J. EGGERT and F.G. KLEINSCHROD, *Z. Wiss. Phot. 39* (1940) 155, 165.
3. S.E. SHEPPARD, *Phot. J. 65* (1925) 380.
4. B.H. CARROLL und D. HUBBARD, *Bur. Stand J. Res. 7* (1931) 219.
5. W.G. LOWE, J.E. JONES and H.E. ROBERTS, *Sci. Ind. Phot. 22* (1951) 170.
6. R. KOSLOWSKY, *Z. Wiss. Phot. 46* (1951) 65.
7. J.M. HEDGES and J.W. MITCHELL, *Phil. Mag. 44* (1953) 223, 357.
8. T. EVANS, J.M. HEDGES and J.W. MITCHELL, *J. Phot. Sci. 3* (1955) 73.
9. P.V. MCD. CLARK and J.W. MITCHELL, *J. Phot. Sci. 4* (1956) 1.
10. J.W. MITCHELL, *J. Phot. Sci. 5* (1957) 49.
11. D.M. SPRACKLEN, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 145.
12. R.W. GURNEY and N.F. MOTT, (a) *Proc. Roy. Soc. A. 164* (1938) 151, (b) *ibid. 141* (1938) 209.
13. W.F. BERG, *Rep. Progr. Physics* (London, Physical Society) *11* (1948) 248.
14. J.W. MITCHELL, *Bull. Soc. Roy. Sci.* (Liège) *20* (1951) 300.
15. J.W. MITCHELL, *Sci. Ind. Phot. 23* (1952) 457.
16. J.W. MITCHELL, *Rep. Progr. Physics 20* (1957) 433.
17. T. EVANS and J.W. MITCHELL, *Defects in Crystalline Solids*, Physical Society, London 1955, p. 409.
18. J.W. MITCHELL and N.F. MOTT, *Phil. Mag.* (8) *2* (1957) 1149.
19. R. MATEJEC, *Naturwiss. 43* (1956) 533; *Z. Physik 148* (1957) 454.
20. S.E. SHEPPARD, A.P.H. TRIVELLI and R.P. LOVELAND, *J. Franklin Inst. 200* (1925) 51.
21. K.C.D. HICKMAN, *Phot. J. 67* (1927) 34.
22. J.R. HAYNES and W. SHOCKLEY, (a) *Report on a Conference on Strength of Solids*, University Bristol, 1947; The Physical Society, London 1948, p. 151; (b) *Physic. Rev. 82* (1951) 935.
23. J.H. WEBB, *J. Appl. Physics 26* (1955) 1309.
24. J.F. HAMILTON, F.A. HAMM and L.E. BRADY, *J. Appl. Physics 27* (1956) 874.
25. E. KLEIN and R. MATEJEC, (a) *Z. Elektrochem. 63* (1959) 883; (b) *Naturwiss. 46* (1959) 225; (c) R. MATEJEC, *Naturwiss. 48* (1961) 619.

26. W. West, *Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity*, J. W. Mitchell (editor), Butterworth Scientific Publications, London 1951, p. 99.
27. J. W. Mitchell, *Phil. Mag.* (7) *40* (1949) 249.
28. J. F. Hamilton and L. E. Brady, (a) *J. Appl. Physics 30* (1959) 1893, (b) *J. Appl. Physics 30* (1959) 1902; (c) *J. Physic. Chem. 66* (1962) 2384.
29. *The Theory of the Photographic Process* by C. E. Kenneth Mees and T. H. James, third Edition, 1966. The Macmillan Company, New York / Collier-Macmillan, London, (a) p. 87–119, (b) p. 369–70, (c) p. 372–4, (d) p. 132–8, (e) p. 150–60, (f) p. 73.
30. J. Malinowski and P. Süptitz, *Z. Wiss. Phot. 57* (1963) 4.
31. W. Lehfeldt, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 2* (1935) 171.
32. P. Süptitz, *Z. Physik 153* (1958) 174.
33. V. I. Saunders, R. W. Tyler and W. West, *J. Chem. Physics 37* (1962) 1126.
34. F. A. Hamm, *J. Appl. Physics 30* (1959) 1468.
35. W. Platikanowa and J. Malinowski, *Physic. Stat. Sol. 14* (1966) 205.
36. J. W. Mitchell, *J. Physic. Chem. 66* (1962) 2359.
37. H. W. Wood, *J. Phot. Sci. 2* (1954) 154.
38. B. H. Carroll and D. Hubbard, *Bur. Stand. J. Res. 11* (1933) 743.
39. A. Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 22* (1951) 441.
40. A. Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 23* (1952) 256.
41. A. Narath and A. Tiilikka, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 303.
42. A. Narath and A. Tiilikka, *Z. Wiss. Phot. 56* (1962) 161.
43. K. V. Chibisov and A. L. Karpova, *Trud. Vses. Nauch-Iss. Kin. Fot. Inst. 1961*, No. 42, p. 35.
44. T. Evans, J. M. Hedges and J. W. Mitchell, *J. Phot. Sci. 3* (1955) 1.
45. H. Ammann, *Kolloid-Z. 110* (1948) 1.
46. H. Ammann, *Sci. Ind. Phot. 25* (1954) 491.
47. W. D. Kelly, *J. Phot. Sci. 6* (1958) 16.
48. R. J. Croome and F. G. Clegg, *Photographic Gelatin*, Focal Press, London / New York 1965, p. 59.
49. P. Faelens and H. Borginon, *Extr. Bull. Soc. Roy. Sci.* (Liège) *30* (1961) 1.
50. P. A. Faelens and B. H. Tavernier, *J. Physic. Chem. 66* (1962) 2411.
51. (a) P. A. Faelens, R. Berendsen and B. H. Tavernier, *Phot. Korr. 102* (1966) 53; (b) P. A. Faelens, R. Berendsen, B. H. Tavernier and L. Dupain-Klerkx, *ibid.* 75 (presented at the International Conference, Paris, September 1965).
52. J. V. Chibisov, *Z. Wiss. Phot. 58* (1965) 45.
53. J. W. Mitchell, *Z. Electrochem. 60* (1956) 557.
54. M. Miyata, *Sci. Ind. Phot. 35* (1964) 273.
55. Sh. Zuzuki, *Photographic Sensitivity*, Vol. 1, Hakone Symposium, 1953, p. 39.
56. K. V. Chibisov, *Photographic Sensitivity*, Vol. 2, Tokyo Symposium, 1957, p. 111.
57. Ch. R. Berry and D. C. Skillman, *Phot. Sci. & Eng. 8* (1964) 346.
58. R. W. Berriman and R. H. Herz, *Nature 180* (1957) 293.
59. E. Klein, H. J. Metz and E. Moisar, *Photographic Science Symposium, Torino 1963*, p. 29.
60. G. C. Farnell and F. S. Judd, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 67.
61. E. J. Perry, *J. Colloid Sci. 14* (1959) 27.
62. (a) E. Moisar, Chemical Ripening and Image Topography. Presented at *Photographic Science Symposium, Paris 1965*. Publ. The Focal Press, London / New York 1967; (b) *Phot. Korr. 102* (1966) 48; (c) *J. Phot. Sci. 14* (1966) 181.
63. C. R. Berry, *J. Appl. Physics 27* (1956) 636.
64. R. H. Herz, *J. Phot. Sci. 8* (1960) 2.
65. H. Hirsch, *J. Phot. Sci. 10* (1960) 129, 134.
66. J. W. Mitchell, Die Photographische Empfindlichkeit, *Phot. Korr. 1957*, 1. Sonderheft.
67. W. West and V. I. Saunders, *Phot. Sci. Eng. 3* (1959) 258.
68. G. C. Farnell, R. B. Flint, J. B. Chanter and F. S. Judd, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 125.
69. P. V. McD. Clark and J. W. Mitchell, *J. Phot. Sci. 4* (1956) 1.
70. C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Macmillan, New York 1954, p. 204.
71. E. Mizuki and S. Fujisawa, *Photographic Sensitivity, Tokyo, 1956*, p. 97.
72. R. E. Maerker, *J. Opt. Soc. Amer. 44* (1954) 625.
73. G. Kornfeld, *J. Opt. Soc. Amer. 39* (1949) 490.
74. N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, New York 1948, Chap. 7.
75. W. F. Berg, *Trans. Faraday Soc. 39* (1943) 115.
76. T. H. James, W. Vanselow and R. F. Quirk, *Phot. Soc. Amer. J. 14* (1948) 349.
77. (a) U. S. 2,005,837 (1935) H. Arens to Agfa Ansco; (b) U. S. 2,184,013 (1939) J. A. Leermakers to E. K.; (c) U. S. 2,717,833 (1955) H. A. Wark to Sperry Rand.
78. W. Meidinger, *Physik. Z. 38* (1937) 564.
79. A. Charriou and S. Valette, *Procédés du IXe Congrès International sur la Photographie, Paris, 1935*, p. 41.
80. F. Hurter and V. C. Driffield, *Phot. J. 38* (1898) 145, 150.
81. H. Lüppo-Cramer, *Phot. Korr. 42* (1905) 254, 259.
82. W. F. Berg, *Trans. Faraday Soc. 44* (1948) 783.
83. A. Hautot, *Sci. Ind. Phot. 19* (1948) 282.
84. B. H. Carroll, *J. Physic. Chem. 29* (1925) 693.
85. B. H. Carroll and C. M. Kretchmann, *Bur. Stand. J. Res. 10* (1933) 449.
86. (a) U. S. 2,541,472 (1951) W. B. Kendall and G. D. Hill to E. K.; (b) U. S. 3,023,102 (1962) F. Dersch and H. J. Doorenboos to GAF.
87. R. Nishimura, K. Furuya and M. Kawano, *Bull. Soc. Sci. Phot.* (Japan) *1953* (Dez.) 26.
88. M. Blau, *Phot. Korr. 71* (1935) Supplement No. 3, p. 21.
89. L. Falla, *Bull. Soc. Roy. Sci.* (Liège) *10* (1941) 270, 276, 323, 328, 358, 395, 667.
90. A. Hautot and L. Falla, *ibid.* 389.
91. R. Debot, *ibid.* 675, *ibid. 11* (1942) 126, *ibid.* 364, *ibid.* 498.
92. L. Fortmiller, T. H. James, R. F. Quirk and W. Vanselow, *J. Opt. Soc. Amer. 40* (1950) 487.
93. A. Hautot, *Inventaire des Travaux Menés dans le Champ de la Photographie Scientifique au Laboratoire de Physique Générale de l'Université de Liège*, Etablissements Centerick, Louvain 1958 (a) p. 68, (b) p. 245, (c) p. 37, (d) p. 92, (e) p. 117, (f) p. 262, (g) p. 255.
94. A. Sasai, *Bull. Soc. Sci. Phot.* (Japan) *1952*, No. 2, p. 19.
95. H. Sauvenier, *Proceedings of the International Colloquium, Liège, 1959*, Pergamon Press, New York 1962, p. 364.
96. A. Hautot and H. Sauvenier, *Phot. Korr. 96* (1960) 35.
97. U. S. 1,574,944 (1926), S. E. Sheppard to E. K.
98. (a) A. Steigmann, *Phot. Ind. 32* (1934) 1352, (b) A. Steigmann, *Phot. Korr. 71* (1935) 92; (c) A. Steigmann, *Brit. J. Phot. 94* (1947) 50.
99. T. H. Krummenerl, *Sci. Ind. Phot. 25* (1953) 12.
100. (a) G. Russell, *Nature 178* (1956) 280; (b) G. Russell, *J. Phot. Sci. 4* (1956) 94.
101. (a) G. W. W. Stevens, *Sci. Ind. Phot. 23A* (1952) 194; (b) G. W. W. Stevens, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 173.
102. E. E. Loening, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 437.
103. S. E. Sheppard and J. H. Hudson, *Ind. Eng. Chem. 2* (1930) 73.
104. E. A. Sutherns and E. E. Loening, *J. Phot. Sci. 4* (1956) 148.
105. R. B. Collins and H. O. Dickinson, *Sci. Ind. Phot. 23* (1952) 92.
106. T. H. James and W. Vanselow, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 725.
107. B. H. Carroll and D. Hubbard, *Bur. Stand. J. Res. 12* (1934) 329.
108. H. O. Dickinson, *J. Phot. Sci. 7* (1959) 105.
109. (a) A. Hautot and H. Sauvenier, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 257; (b) *ibid.* 429.
110. A. M. Venet, H. Chateau and J. Pouradier, *Sci. Ind. Phot. 29* (1958) 219.
111. R. Lorenz, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 337.
112. J. W. Mitchell, *J. Phot. Sci. 6* (1958) 57.
113. J. W. Mitchell, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 328.
114. (a) H. E. Spencer, L. E. Brady and J. F. Hamilton, *J. Opt. Soc. Amer. 54* (1964) 492; (b) H. E. Spencer and R. E. Atwell, *ibid.* 498.
115. M. Abribat, *Sci. Ind. Phot. 12* (1941) 1.
116 A. Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 20* (1949) 318.
117. Sc. J. Beersmans and Sc. H. Borginon, *Phot. Korr. 98* (1962) 177.
118. K. V. Chibisov, *J. Phot. Sci. 7* (1959) 41.
119. K. V. Chibisov, *Z. Wiss. Phot. 52* (1958) 113.
120. K. V. Chibisov and A. A. Mikkailova, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 341.
121. E. A. Kirillov, *Z. Wiss. Phot. 50* (1955) 253.
122. E. A. Kirillov, Z. L. Broun and K. V. Chibisov, *Dokl. Akad. Nauk.* SSSR *98* (1954) 427; *Phot. Abstr. 1958*, Ref. 198.

123. E.A.Kirillov, Z.L.Broun and K.V.Chibisov, *Dokl. Akad. Nauk.* SSSR *102* (1955) 1159.
124. F.Moser, *J. Opt. Soc. Amer. 51* (1961) 603.
125. W.Clark, *Brit. J. Phot. 74* (1927) 227, 243; see *Phot. Abstr. 1927*, 196.
126. F.Dersch and H.Duerr, *J. Soc. Mot. Pict. Eng. 28* (1937) 178.
127. H.W.Wood, *J. Phot. Sci. 1* (1953) 163.
128. H.W.Wood, *J. Phot. Sci 6* (1958) 33.
129. B.P.Bourne and E.E.Loening, *J. Phot. Sci. 1* (1953) 159.
130. (a) F.W.H.Mueller, *J. Opt. Soc. Amer. 39* (1949) 494; (b) F.W.H.Mueller, *Angew. Chem. 62* (1950) 43.
131. F.W.H.Mueller, *Proceedings of the International Cent. Conference, London, 1953;* Royal Phot. Soc., London 1955, p. 13.
132. A.Hautot and H.Sauvenier, *Sci. Ind. Phot. 28* (1957) 1, 57.
133. J.Bourdon and A.Bonnerot, *Sci. Ind. Phot. 32* (1961) 369.
134. F.A.Hamm and J.J.Comer, *J. Appl. Physics 24* (1953) 1495.
135. F.W.H.Mueller, *Phot. Sci. Eng. 10* (1966) 338.
136. (a) P.Faelens, *Sci. Ind. Phot. 27* (1956) 4; (b) P.Faelens, *Sci. Ind. Phot. 28* (1957) 191; (c) P.Faelens, B.Tavernier and F.Claes, *Bull. Soc. Roy. Sci.* (Liège) *30* (1961) 11, 522; (d) B. Tavernier and P.Faelens, *Sci. Ind. Phot. 33* (1962) 125.
137. J.Eggert and H.Fischer, *Sci. Ind. Phot. 28* (1957) 190.
138. J.Pouradier, *Sci. Ind. Phot. 30* (1959) 421.
139. H.W.Wood, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 151.
140. A.Steigmann, *Kolloid-Z. 46* (1928) 57.
141. R.A.Basset and H.O.Dickinson, *J. Phot. Sci. 11* (1963) 239.
142. H.Ammann, *Z. Wiss. Phot. 50*/I (1955) 173.
143. W.Timson, A.Steigmann, G.Nawn and W.Kelly, *Phot. Sci. & Eng. 10* (1966) 281.
144. W.J.Timson, P.O.Kliem, A.E.Steigmann and W.D.Kelly, *Phot. Sci. & Eng. 10* (1966) 270.
145. P.Bassignana, G.B.Tiagliafico, L.Valbusa, P.Pocchiari, *J. Phot. Sci. 10* (1962) 50.
146. A.Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 5* (1934) 305.
147. A.Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 179.
148. T.H.Krummenerl, *Z. Wiss. Phot. 51* (1956) 137.
149. B.H.Tavernier and P.Faelens, *Phot. Korr. 100* (1964) 77.
150. J.Landucci and M.Duranté, *Sci. Ind. Phot. 27* (1956) 7.
151. K.V.Chibisov and A.A.Titov, *Sci. Ind. Phot. 24* (1953) 273.
152. K.V.Chibisov and B.G.Warschawer, *Z. Wiss. Phot. 56* (1962) 185.
153. K.V.Chibisov and Zh. L. Broun, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 159.
154. A.Steigmann, *Brit. J. Phot. 106* (1959) 147.
155. M.Delépine, *Ann. Chim. 7* (1917) 332.
156. A.Polster, *Phot. Korr. 91* (1955) 129.
157. H.Hirsch, *J. Phot. Sci. 11* (1963) 321.
158. K.Pokorny, *Phot. Korr. 98* (1962) 59.
159. H.Welzel, *Z. Wiss. Phot. 58* (1964) 58.
160. E.T.Larson, F.W.H.Mueller and H.Hoerlin, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 802.
161. J.Teltow, *Ann. Physik. 6* (1949) 63.
162. R.K.Blake, U. S. Pat. 2,441,389 (1948).
163. P.J.Hillson, *J. Phot. Sci. 10* (1962) 182.
164. W.F.Berg, A.Marriage and G.W.W.Stevens, *Phot. J. 81* (1941) 413.
165. G.W.W.Stevens, *Phot. J. 82* (1942) 42.
166. G.W.W.Stevens, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 322.
167. A.Sasai, *J. Soc. Phot.* (Japan) *13* (1950) 5.
168. H.Sauvenier, *Bull. Soc. Roy. Sci.* (Liège) *16* (1947) 306.
169. A.Hautot and H.Sauvenier, (a) *Sci. Ind. Phot. 23* (1952) 169; (b) *ibid. 29* (1958) 289.
170. E.A.Sutherns, *J. Phot. Sci. 8* (1960) 118.
171. J.Eggert and H.Heimann, *Phot. Korr. 96* (1960) 167.
172. A.Hautot, *Phot. Sci. Eng. 4* (1960) 254.
173. P.G.Powell and G.C.Farnell, *J. Phot. Sci. 10* (1962) 340.
174. J.Eggert and R. von Wartburg, *Z. Electrochem. 61* (1957) 693.
175. S.E.Sheppard, *Colloid Symposium Monograph,* 3rd National Symposium on Colloid Chemistry, University Minnesota, Minneapolis, Minn., 1925, Vol. 3, Chemical Catalogue Co., New York (1926), p. 76.
176. H.W.Wood, *J. Phot. Sci. 3* (1955) 169.
177. B.H.Carroll, E.A.MacWilliam and R.B.Henrickson, *Phot. Sci. Eng. 5* (1961) 230.
178. J.Eggert and H.Pestalozzi, *Z. Electrochem. 65* (1961) 50.
179. H.Lüppo-Cramer, *Phot. Korr. 70* (1934) 129.
180. H.Arens, *Z. Wiss. Phot. 55* (1961) 166.
181. S.Kikuchi and Y.Tomoda, *J. Soc. Sci. Phot.* (Japan) *10* (1945) 55, 59.
182. Y.Tomoda, *J. Chem. Soc.* (Japan) *53* (1950) 108.
183. K.S.Bogomolov, I.A.Ruditskaya and A.A.Sirotinskaya, *Zh. Nauch. Prikl. Fot. Kin. 3* (1958) 52.
184. A.P.Zdhanov, A.P.Khastuzanskii, I.V.Ryzhkova and L.I. Shur, Abstr. *Sci. Ind. Phot. 30* (1959) 134.
185. K.V.Vendrovskii and V.I.Sheberstov, *Zh. Nauch. Prikl. Fot. Kin. 3* (1958) 136.
186. I.S.Bowen and L.T.Clark, *J. Opt. Soc. Amer. 30* (1940) 508.
187. V.I.Sheberstov, *J. Techn. Physics* USSR *16* (1937) 178.
188. S.E.Sheppard, W.Vanselow and R.F.Quirk, *J. Franklin Inst. 240* (1945) 439.
189. H.Lüppo-Cramer, *Phot. Korr. 52* (1915) 135.
190. W.Vanselow, R.F.Quirk and J.A.Leermakers. *P.S.A. Journal 14* (1948) 675.
191. (a) E.P.Wightman, A.P.H.Trivelli and S.E.Sheppard, *J. Franklin Inst. 200* (1925) 335; (b) E.P.Wightman and R.F. Quirk, *ibid. 203* (1927) 261.
192. C.E.Barnes, W.R.Whitehorne and W.A.Lawrance, *J. Physic. Chem. 35* (1931) 2637.
193. W.Clark, T.Slater Price and B.V.Stores, *Proceedings of the 7th International Congress of Photography, London, 1928,* Cambridge 1929, p. 235.
194. V.I.Sheberstov and K.V.Vendrovskii, *Zh. Nauch. Prikl. Fot. Kin. 7* (1962) 103.
195. N.L.Simmons, U.S. 2,368,267 to E.K. (1945).
196. W.J.Weyerts and C.W.Wiederhold, U.S. 2,437,412 to E.K. (1948).
197. F.W.H.Mueller and J.E.Bates, *P.S.A. Journal 10* (1944) 586, 704.
198. M.Levy, U.S. 3,005,710 to U.S.A. (1961).
199. M.Levy, U.S. 3,266,898 to U.S.A. (1966).
200. A.A.Newman, *Brit. J. Phot. 1957*, 432.
201. W.Stracke, *Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen 1* (1955) 267.
202. H.Scheffers, *Z. Physik 20* (1923) 109.
203. H.Lüppo-Cramer, *Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie,* Vol. 2, 3rd Ed., Part 1, p. 531, 585.
204. J.N.Armes, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 143.
205. (a) G.Russell and D.L.Oliff, *Nature 207* (1965) 82; (b) D.L. Oliff and G.Russell, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 79.
206. K.W.Chibisov, *Phot. Korr. 5* (1962) Sonderheft.
207. L.A.Mannheim, *Perspective 3* (1961) 30.
208. G.I.P.Levenson, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 247.
209. G.C.Farnell and J.B.Chanter, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 73.
210. E.Klein, *J. Phot. Sci. 10* (1962) 26.
211. K.V.Vendrovskii and V.I.Sheberstov, *Z. Fot. i. Kin. 6* (1961) 27.
212. H.Frieser, *J. Phot. Sci. 9* (1961) 379.
213. (a) H.Frieser and E.Ranz, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68* (1964) 389; (b) H.Frieser and E.Ranz, *Z. Naturforsch. 178* (1962) 821.
214. D.M.Spracklen, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 220.
215. E.Brauer and H.Staude, *Phot. Korr. 92* (1956) 163.
216. P.Süptitz, *Z. Wiss. Phot. 53* (1959) 201.
217. E.Klein and S.Wagner, *Phot. Korr. 7* (1966) Sonderheft, p. 55–70.
218. T.H.James, *J. Coll. Sci. 3* (1948) 447.
219. W.F.Berg, (a) *Z. Naturforsch. 6a* (1951) 408; (b) *J. Phot. Sci. 1* (1953) 2.
220. K.V.Chibisov, E.W.Kalmanson and B.G.Warschawer, *Sci. Ind. Phot. 37* (1966) 71.
221. J.F.Harvey, *J. Phot. Sci. 14* (1966) 204.
222. J.Pouradier, *Chemical Sensitizing, Photographic Theory, Liège Summer School,* Focal Press 1963, p. 111–33.
223. H.Ammann, *Chimia 10* (1956) 173.
224. G.F.Van Veelen and R.Berendsen, *J. Phot. Sci. 15* (1967) 226.
225. W.F.Berg, *Phot. Sci. & Eng. 11* (1967) 242.
226. (a) U.S. 2,448,060 (1948) W.F.Smith and A.P.H.Trivelli to E.K.; (b) U.S. 2,598,079 (1952) R.E.Stauffer and W.F. Smith to E.K.
227. C.R.Berry and D.C.Skillman, *Phot. Sci. Eng. 11* (1967) 411.
228. H.Frieser and H.Bahnmüller, *J. Phot. Sci. 16* (1968) 38.
229. J.Malinowski, *J. Phot. Sci. 16* (1968) 57.

Trends in Chemical Engineering

By N. Ibl*

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Public lecture delivered at the University of Newcastle on March 14, 1968

1. The Problem of Industrial Chemistry

Mass consumption of goods of all sorts is a characteristic feature of our civilization, which distinguishes if from all other civilizations our earth has known before us. But mass consumption is possible only with mass production. Indeed our industry is turning out goods at an ever increasing rate. The expansion of the chemical industry is particularly remarkable. This is illustrated by Fig. 1 which shows the evolution of the production of a number of key chemicals during the last fifty years. During that period the yearly rate of increase has kept growing, i. e. the curves have an outspoken exponential character, and the end of the trend is not in sight. The curves of Fig. 1 seem to contradict the old saying that trees do not grow into the sky. At present, the world production of ammonia and its derivatives reaches 24 million tons per year. It is remarkable that such an aggressive and toxic chemical as chlorine is turned out at the rate of 15 million tons a year, enough to cover a city of the size of Zurich or Newcastle with an atmosphere of pure chlorine to over a height of 300 feet. Owing to this explosion of production, chemistry is facing with increasing intensity a problem raised by its own success or more exactly by the success of its applications. It is the manufacturing at low cost of the chemicals which the contemporary way of life requires in such huge quantities. Traditionally, chemistry is an experimental science, whose home is the laboratory. Chemistry was borne in the retort and the experiment in the laboratory has remained the backbone of the chemist's activity ever since. The theoretical foundations of chemistry have made immense progress and the experimental techniques of the chemist may have become very sophisticated, but his approach to theoretical and experimental problems is not that of an engineer. The primary concern of the chemist is the synthesis of new compounds, the elucidation of the molecular structure of chemical substances and the study of their chemical and physical properties. The chemistry curriculum of the universities is chiefly designed to train him for this type of activity. The question thus arises who is the professional man who is going to develop a commercial process from a synthesis made in the laboratory, who should be entrusted with the design and the operation of a chemical plant. Depending on the times and on the country the answer has been a different one.

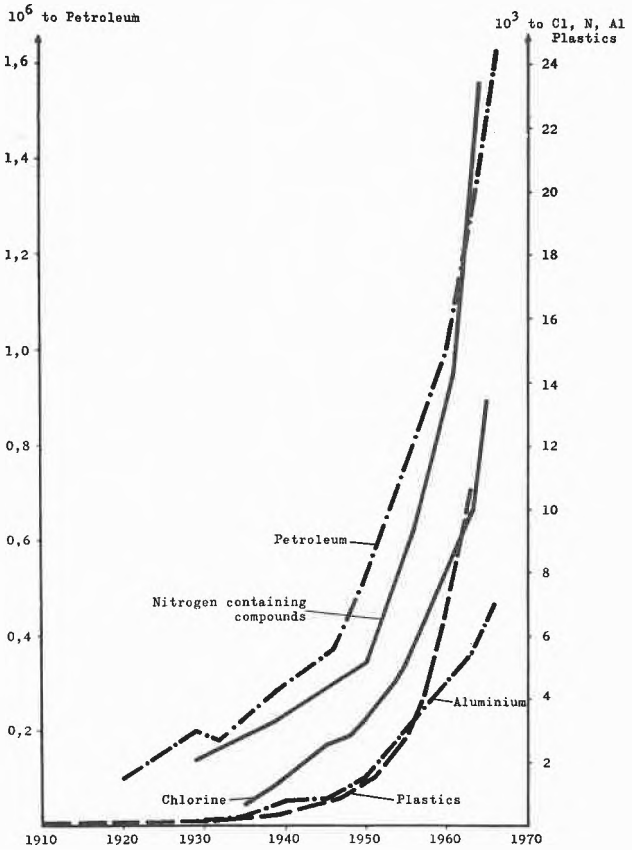


Fig. 1. World Production of Key Chemicals (per year)

Already in the early stages of chemistry, before the beginning of this century, a number of products were manufactured industrially by chemical or electrochemical processes. However, until the first world war, the quantities involved were in general small and the techniques used were very similar to those of the laboratory. In the case of the few products which were manufactured on a somewhat larger scale the necessary equipment was designed either by chemists who had developed some engineering skill, or by mechanical engineers. Somewhat later, in the larger plants, teams of chemists and mechanical engineers were formed, the former providing the chemical know-how, the latter ones designing the apparatus.

With the growth of the chemical industry this scheme became less and less adequate. The educational backgrounds of the chemist and of the mechanical engineer were too different, they didn't speak the same language and a gap of understanding developed between them, when the problems to be solved became more complicated.

* "Marchon Lecturer" at the Department of Chemical Engineering of the University of Newcastle (England), March 1968.

2. The Pecularities of Large Scale Chemistry

Indeed, the industrial application of chemistry involves problems of its own, which are extraneous to both chemistry and mechanical engineering. I shall try to illustrate this by a few simple examples. If we carry out in the laboratory a chemical reaction which requires heating we may do it by placing a Bunsen burner under the flask or vessel in which the reaction takes place. If we use 10 times as much heat as the reaction really needs, we don't care. But if we are producing a cheap compound by the thousands of tons, it is most important that the heat losses be minimized and the energy consumption be as small as possible. Problems of heat balance and heat transfer are therefore of great importance in industrial practice whereas they are of little interest to the chemist in the laboratory. As a second example let us consider two vessels of different size in which the same exothermic reaction takes place (Fig. 2).

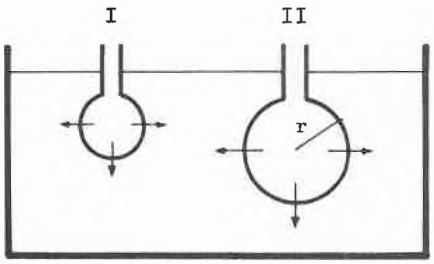


Fig. 2. Same Exothermic (Heat Evolving) Reaction in I and II

Quantity of substance reacting per unit time $\sim r^3$
Quantity of heat generated per unit time $\sim r^3$
Quantity of heat transferred per unit time $\sim r^2$

Consequence: Temperature in II higher than in I
Reaction in II faster than in I

This heat is transferred to the water of a container in which the vessels are dipping. The amount of substance reacting per unit time in each vessel is proportional to its volume and therefore to the cube of the radius of the spherical vessel. The quantitiy of heat which is produced in the reaction, is in its turn proportional to the quantity of substance which reacts, and therefore also proportional to the cube of the radius. On the other hand, the quantity of heat transferred per unit time from each of the vessels to the surroundings is proportional to the area of the wall of the vessel, and therefore proportional to the square of the radius. The result is that, relatively to the quantity of substance which reacts, less heat is carried away from the large than from the small vessel. Therefore, owing to the exothermic reaction, the temperature in the large vessel will increase more than in the small one. Now, the rate of a chemical reaction much depends on temperature. Unless we take appropriate measures the reaction in the large vessel will therefore proceed faster than in the small one and may even lead to an explosion. Therefore, the development of a synthesis from the laboratory stage into a large scale industrial operation does not only require the design of much larger and more sturdy equipment, it also involves that the process itself can be seriously altered by the change in size and that this effect must be properly taken care of. The scaling up of a chemical process is a typical industrial problem which neither the chemist nor the mechanical engineer has been trained to handle.

I shall now give a third example of a characteristic difference between chemistry in the laboratory and in a large scale manufacturing process. When the chemist makes a synthesis, he fills a vessel with the reacting substance, waits until the reaction is completed, removes the mixture from the vessel and carries out any further processing, such as distillation or filtration, which may be necessary. He works batchwise. In a large plant this procedure is not popular because it is usually uneconomic. Here, whenever possible, the reacting substances are continuously fed into a reactor and the products continuously removed from it. The preliminary and subsequent processing which is usually associated with the chemical reaction proper, is also preferably carried out continuously. Continuous flows of gases, liquids and solids go through the plant and interact in a complicated manner. Problems of fluid flow, of mass transfer and of mass balances, the optimization of the pipe network etc. are thus important, whereas the knowledge of such subjects is of relatively little interest to the chemist. In contrast to the situation encountered in the laboratory, the plant represents a complicated system which is often extensively automatically controlled, and must be operated in such a manner that the overall cost is a minimum. Economic considerations are always of primary concern in industry, whereas for instance if we establish the constitution or the properties of a compound, it plays in principle no role whether we achieve this by the cheapest possible method or not. We should use the most powerful technique, not necessarily the cheapest one, and hope that someone provides the grant.

I have mentioned so far some typical examples of the differences between chemistry in the laboratory and in its industrial applications. But a similar gap exists between the activities of a mechanical engineer in a chemical plant and in a factory with normal mechanical engineering problems. To mention only one aspect for the sake of illustration, the mechanical engineer is afraid of the often highly corrosive, not seldom toxic or even explosive substances which the chemist presents to him. He has no feeling for handling them and is not at home in chemistry. The problem of the choice of the construction materials, especially of their corrosion resistance, is much more complex and widespread than in classical mechanical engineering. In general, the interaction between chemistry and plant design is a characteristic feature of chemical engineering which distinguishes this discipline from both chemistry and classical engineering.

3. The Chemical Engineer

As I mentioned at the beginning, in the early days of the chemical industry the plants were designed and operated by teams of chemists and mechanical engineers. But owing to the situation which I have just sketched, this scheme became less and less satisfactory as the chemical industry became bigger and its techniques more sophisticated. In the USA, and also in England, the conclusion was made that the challenge of the rapidly growing chemical industry of the twenties and the thirties could be met only be creating a new profession, that of the chemical engineer. Soon after world war I, chemical engineering was established in the USA as a separate branch of engineering, a discipline of its own beside the traditional engineering branches: civil, mechanical and electrical engineering. At present, in the US, 2700* bachelor's degrees in chemical engineering are granted per year. This represents 9% of the total number of engineering degrees of the same level. The corresponding figure for the doctor's degree is 20%.

In the beginning, which can be traced back in America to the period immediately preceding world war I, chemical engineering was, however, hardly more than chemical technology. The chemical engineering student received a training both in chemistry and mechanical engineering, and acquired additional knowledge, mainly of a descriptive nature, of the principal industrial chemical processes in operation at that time. The first major step toward generalization and abstraction was made in the twenties when the concept of unit operations was developed. The basic idea is that the whole process is decomposed into elements which remain essentially the same independently of the process. Typical examples are distillation and filtration which will be carried out much in the same way irrespectively of the chemical which is being produced. The whole plant is then built up and "synthetized" from the elements. The principle is similar to that of the engine elements into which the mechanical engineer decomposes its devices and which remain essentially the same from one engine to the other. The principle of the unit operation has been very successfully applied to separation techniques of a mainly physical nature, such as distillation, crystallization, dissolution or filtration. It was attempted to extend this method to the chemical reactions and to regard certain types of reactions (for instance hydration, alkylation or chlorination) and the corresponding reactors as a unit process, but this was never really successful. Nevertheless, the unit operations approach brought order into the great variety of the chemical manufacturing processes which was already increasing fast during the period between the two world wars. Presently about 300 inorganic substances and some 20000 organic compounds are manufactured on an industrial scale.[1] If a substantial number of the corresponding processes was to be covered in a curriculum of chemical engineering only an enumeration, a catalogue could be presented. If they are to be discussed in some detail, only a negligible fraction of them can be considered at all. Furthermore, the life time of many chemical processes is only ten years and it is estimated that about half of the products of the major chemical companies is manufactured by processes which are less than ten years old.[1,2] Much of what can be taught in a descriptive course on technology is therefore obsolete already ten years later. The introduction of the concept of unit operations was a substantial progress over the older classical technology and much contributed to give chemical engineering its modern shape.

However, with time, the number of unit operations has quite increased, now there are about 30 to 50 of them which are of some practical importance. This called, in the education of chemical engineers, for a further step on the path toward generalization and toward a deeper process analysis, which can be achieved, however, only by escalating at the same time the abstraction. Since the fifties there is an increased tendency to reduce the processes to the fundamental physical and physicochemical phenomena involved. In the university curricula this is reflected by a strong emphasis on the teaching of the basic principles. In this approach more than ever the pillars on which the whole structure of chemical engineering rests are: thermodynamics (including energy and mass balances), transport phenomena (mass, heat and momentum transport), reaction kinetics and material science, together with sufficient mathematical support. These disciplines provide a very general background, whose validity is completely independent of any particular process, or any unit operation, and which allows one to attack any chemical engineering problem by a very basic approach. The knowledge of these disciplines is prerequisite for the sophisticated process analysis which is one of the principal aims of modern chemical engineering. Such an analysis is rather laborious, but once it has been carried out it allows one to master the process quantitatively and to predict numerically how changing the one or the other variable will effect the process. This may involve very complicated calculations but in the computer age this is no longer an unsurmountable obstacle. The computer has indeed provided the chemical engineer with a most powerful tool which enables him to manage numerically mathematical problems, the solution of which would have been perfectly hopeless only ten or twenty years ago. Of course, this presupposes a solid training in mathematics, especially in numerical methods, and in most curricula of chemical engineering the requirements in mathematics have been indeed substantially increased during the last decades. One of the reasons why the mathematical problems which the chemical engineer is facing are so difficult is that he must in fact deal with the

* Figure for 1964.

whole process, and not only with the single parts, i. e. the intricate interaction of the various parts of the process must be taken into account. The analysis of the process is the starting point, but in order to be really useful it must be followed by a synthesis in which the process is considered as a whole, with the complicated interplay of the various steps involved. The Chemical Engineer is dealing with a system, which should be in as much as possible automatically controlled and optimized. A modern chemical engineering curriculum should therefore include some training in system engineering, automatic control and optimization. Indeed, the ultimate aim is to optimize the whole process, in general with respect to cost. This economic aspect should be stressed. Although the modern approach, as outlined above, is a very scientific one and has opened what has been called the era of chemical engineering science, it should not be overlooked that economic considerations will always be of primary importance for the chemical engineer. In a sense, it can be said that chemical engineering is the combination of the laws of physics and physical chemistry with the pounds and the pennies.

It is now time to turn toward the situation on the European continent and to confess to you that until now in most continental countries there has been no true chemical engineering, at least not in the Anglosaxon sense. It is thus quite bold of me to have spoken for quite a while about the evolution of chemical engineering, of all places here in Newcastle, with its famous school of chemical engineering. Besides, I felt in the most true sense of the word, like bringing coals to Newcastle or, as the German expression goes, to bring water to the Rhine. So let us now discuss the past and present trends in Europe, more particularly in central Europe.

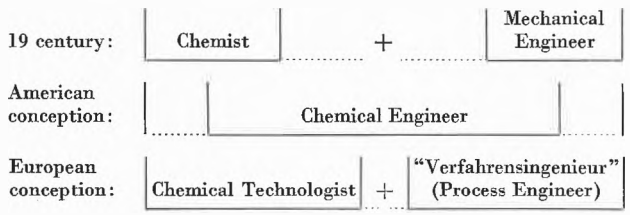


Fig. 3. Range of Disciplines Required to Develop a Chemical Process from Laboratory Scale to Commercial Operation

4. The European Pattern (Fig. 3)

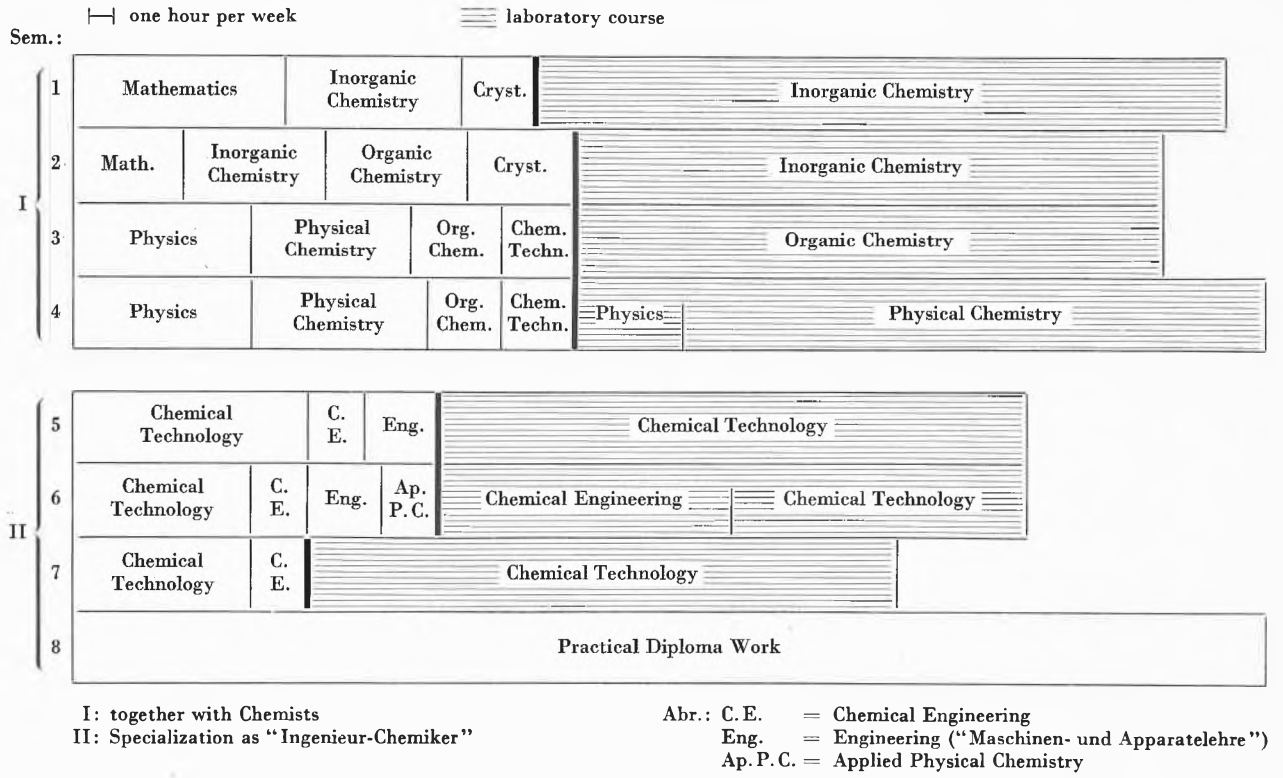
Having briefly reviewed the development of chemical engineering in America and Great Britain from about 1920 until the present time, let us now return to the period following the first world war, when it was more and more recognized that teams consisting of chemists and mechanical engineers did no longer work efficiently. As we have seen, in America and England, it was decided early that the equation:

chemist + mechanical engineer = chemical engineer

is basically wrong and that chemical engineering should be established as a discipline of its own right, comparable to electrical or mechanical engineering. In most European countries, however, no such drastic conclusion was made, at least not for many years to come. It was believed that the equation: chemist + mechanical engineer = chemical engineer, was essentially right, and that all it needed to make it hold true was a correction of not too great importance. It was felt that the gap of understanding between the chemist and the mechanical engineer could be bridged if the technical universities would produce a chemist with some additional knowledge of chemical technology and mechanical engineering on the one hand, and a mechanical engineer with some additional knowledge in chemistry and physical chemistry on the other hand. The first one is usually called a chemical technologist, the second one a "Verfahrensingenieur", the best English translation of which is probably "process engineer". It was felt that the team of these two professional men would be equivalent, and in some circumstances perhaps superior, to a specially trained chemical engineer. It may be noted that the situation in France does not fit into this scheme because the best known engineering schools of that country such as the Ecole Polytechnique or the Ecole des Mines concentrate on a very general, strong training in mathematics and physics, the specialization in a particular branch of engineering taking place only after the student has left the school, and until recently there was little opportunity to specialize in chemical engineering. The pattern sketched above applies in the first place to Germany and some other middle European countries, including, by and large, Switzerland. It has remained essentially the same until now. It is true that over the years an evolution of the curricula has taken place, as it has been also the case for the chemical engineering of the English speaking countries. The courses on technology have become less descriptive, elements of chemical engineering, mainly unit operations, introduced and some courses on applied physical chemistry have been added. On the other hand, in the curricula on "Verfahrenstechnik" more time than before is devoted to certain fundamentals of chemical engineering, such as transport phenomena. But, by and large, the "Verfahrensingenieur" has remained essentially a mechanical engineer, the technologist has remained essentially a chemist. A typical study programme of a chemist specializing in technology and engineering consists of laboratory courses (mainly chemistry) for half of the available time (Fig. 4).

5. Outlook for European Chemical Engineering

We have seen that the pattern of education designed to meet the requirements of the chemical industry was quite different on the continent and in the English speaking countries. It may be noted at this point that,



I: together with Chemists
II: Specialization as "Ingenieur-Chemiker"

Abr.: C.E. = Chemical Engineering
Eng. = Engineering ("Maschinen- und Apparatelehre")
Ap.P.C. = Applied Physical Chemistry

Fig. 4. Curriculum at Swiss Federal Institute of Technology as of 1967

in spite of their differences, both systems have been quite successful and appear to have both accomplished what was expected of them. However, presently, there is much discussion about whether the traditional continental pattern should not be more or less deeply modified, some changes are already taking place and more of them are planned or envisaged. Indeed, we should prepare our students for tomorrow, but the world around us is changing so fast that we have doubts whether we are not preparing them only for today, or may be even only for yesterday. The changes are taking place at a breathtaking pace and it is hard to predict with any reliability what tomorrow will look like when today's students are in the middle of their careers. This is a problem which we are presently facing with many university or high school curricula and it is probably the reason why there is in most countries so much discussion now about changes in curricula and in the organization of the universities. Chemical engineering makes no exception. Switzerland and Germany are, in this respect, now in a stage of transition. They are still searching their way.

Before we discuss the present trends, it is worth wile to analyze briefly first why two different patterns for the education of chemical engineers, or their equivalents, have evolved on the continent and in the English speaking countries, and why both systems have been successful. The reasons which can be given (and quite particularly the question whether they will remain valid for the future), have of course a great influence on our thinking regarding the desirability or the necessity of reforms.

One important aspect is the structure of the chemical industry. During the period between the two world wars, the dyestuffs and pharmaceutical products were one of the main pillars of the chemical industry in Germany and Switzerland, for instance, whereas in the USA the oil refineries and the heavy chemical industry were relatively much more important. The Swiss chemical production, for instance, is relatively large in value (400 Million £ for a country with a population of 5 millions), but relatively small in tonnage. Its characteristic feature is a very great variety of products, most of which are manufactured on a rather small scale. Under these conditions the techniques employed are closer to those used in the laboratory than in the case of the heavy chemical industry, and batchwise operation prevails. A solid and broad chemical background is much more important than in a refinery, for instance, and the decrease of the overall cost which can be achieved by changes in the chemistry of the process, is often much more substantial than that which may result from a sophisticated engineering approach. It should also not be overlooked that for the detailed chemical engineering analysis of a process, which was mentioned earlier, the influence of a number of variables on the process must be established quantitiatively. Numerous parameters and physical properties of the substances, solutions etc. involved must

be known. These data are usually not available and must be determined experimentally first. All this is very time consuming and when the analysis is completed, the advantage of being the first on the market may have been lost, or the process may have even become obsolete from the chemical viewpoint. Furthermore, and this is probably even more important, a refined analysis of the process is very costly and will in general pay off only if the turnover is sufficiently large. These are probably the reasons why teams consisting of chemists or technologists and "Verfahrensingenieure" have been quite successful in large areas of the European chemical industry so far. In fact, even in the USA, there has been recently a reaction against the strong emphasis, at most American schools, of what may be called the highly sophisticated scientific aspects of chemical engineering, and against the tendency to educate the Chemical Engineering Student as a pure scientist.[3] Quite a number of people in industry feel that too much importance is given to the analysis of processes at the expense of engineering disciplines or chemistry. It is claimed that a sufficient amount of factual knowledge both in engineering and chemistry is still important for successful work in industrial practice. The industrial systems are so complicated that a complete mathematical description is often hardly possible or too costly. For these reasons, in the USA, opinions have been voiced tending to reverse the present trend toward generalization and chemical engineering science, or at least to slow it down, the best solution being sometimes regarded as two curricula, the one emphasizing chemical engineering science, the other more orientated toward the engineering and process design aspects. The above arguments are particularly often advanced in countries with little mass production of chemicals, a small or no oil industry etc. They are undoubtedly justified, at least to some extent, and any reform of the curricula in these countries will have to take them into account by giving more weight to chemistry and chemical reaction engineering than in regions with a different industrial structure. Also, the knowledge of materials and of their properties, their corrosion etc., which can in many cases affect the economics of a process more than an advanced optimization of the operating veriables, should be probably more stressed than it is now done in most places.

But let us now turn toward the arguments which are presently put forward on the Continent for a decisive change in the training of the professional man who is needed for the industrial applications of chemistry. One of the important questions which arise here is whether, or not, the situation has now become substantially different from what it used to be while the traditional pattern was working fairly smoothly and, particularly, what is the situation likely to be in the foreseeable future. First, it should be mentioned in this connection that the impact of an ever increasing production is of course felt in Continental Europe too. Since the second world war many oil refineries and petrochemical plants have been put on stream and quite generally the heavy chemical industry is expanding fast. Switzerland, which used to import all its gasoline and fuel, has built pipelines and erected two oil refineries quite recently. Even in the dyestuff and the pharmaceutical branch the tonnages are now often quite important, especially for the intermediate products. The plastic industry has become one of the large producers beside the traditional ammonia and sulphuric acid plants.

Second, one may ask whether the application of the methods of chemical engineering, in its modern version, is really worthwhile only in the case of a large scale production. At the beginning I have particularly emphasized this aspect. But in fact, what is primarily important, is the value of the production rather than the tonnage. It is true that certain typical problems of chemical engineering do no longer play a major role when the product is a high priced one but the output is small. The energy consumption, for instance, or the optimization of the pipe network become of little consequence. The knowledge of heat transfer or of hydrodynamics is of less importance when one is dealing with what is sometimes called in Switzerland the "Feinchemie". In electrolytic aluminium production, for example, a decrease of the power consumption by a few tenths of a kWh per kg of aluminium produced is a big success whereas in the electroplating industry a similar saving is irrelevant. But, in principle, the general techniques of chemical engineering will be applicable irrespective of the size. There is a certain attitude of the mind, a way of thinking and method of approach which are characteristic of the chemical engineer but quite unfamiliar to the chemist and which are of great importance in the industrial applications of chemistry even if the tonnages involved are small and the operation batchwise. The concepts of Chemical Reaction Engineering supplies the techniques needed to optimize the yield of highly valuable chemicals. Automatic control may be most beneficial not only to save labor costs which would too much burden the economy of the manufacturing of a cheap substance, but also in order to obtain a product of high and uniform quality. An important aspect which is independent of size is the system engineering approach. It has already been pointed out that a chemical process involves usually many steps which interact with each other in a more or less complicated manner. The plant can be regarded as an organism or a system, the various parts of which must be well integrated so that the whole works smoothly. The dynamic response of the various parts (and of the whole) to changing conditions must be well under control. Ideally, the system should adapt itself automatically to changing input (or other) conditions in such a manner that optimum performance is always maintained. In this sense chemical engineering reaches into the wide field of system engineering and cybernetics. At

various places this aspect of chemical engineering is presently much emphasized. Obviously, the problems involved here do not depend on the scale, only the value of the return should be worthwhile the effort. This speaks in favor of the introduction of chemical engineering curricula of the Anglosaxon type even in countries with little heavy chemical industry. An interesting example where the value of a system, and not its size, justifies an advanced analysis is biomedical engineering. Chemical engineering will have an important word to say in this new field[7,8] and may even include it as a special branch. Recently, at a well known american school of chemical engineering the complete design and optimization of an artificial kidney has been taken as class work for a whole term and this venture has been extremely well received by the students. In fact, any living being is a most remarkable system in which complicated chemical and physicochemical processes are amazingly well coordinated. Some say it is the result of competitive evolution, others say it is the achievement of a Super Chemical Engineer. But it certainly is a system, and, from the viewpoint of system engineering or chemical engineering, by far the most sophisticated one we know.

However, nature usually solves its engineering and chemical engineering problems with techniques which are very different from those which we are using. It ignores the classical separation procedures of the chemical engineer such as distillation, crystallization and filtration. But we may note as a paranthesis that at present, in some instances, chemical engineers start using methods similar to those of nature. Membranes, the typical separation tool of nature, are the decesive operating factor in electrodialysis and inverse osmosis which are presently studied with the aim to desalinate sea water and which are, at least to some extent, already used in practice for that purpose. Quite generally the development of new more efficient and economic separation methods is an important target of chemical engineering research. The desalination of sea water and the treatment of waste waters are examples of two challenging problems which lie ahead and where cheap solutions must be found. Especially the second of these two is becoming more and more of paramount importance for most European countries.

The two aforementioned problems illustrate the broad scope of chemical engineering which is another important factor to be considered in the discussion of the future evolution of European chemical engineering. Also the example with the artificial kidney has shown us that there are indeed areas which may seem at first sight unrelated but where typical chemical engineering problems such as mass transfer, fluid flow and separation of mixtures play an essential role. The scope of chemical engineering is in fact much broader than the chemical industry proper. The general techniques of chemical engineering are also encountered in the food processing industry, in nuclear power plants, in the separation of isotopes, in extractive metallurgy, in mining, in the cement industry, and many chemical engineers are indeed employed in these branches of industry.[5] The huge isotope separation plant of Oak Ridge could never have been built up so rapidly during world war II, if America would not have disposed at that time of a great number of well trained chemical engineers. The conception of chemical engineering as a broad discipline is popular today and seems very pertinent. A broad definition is as follows: Chemical engineering involves all processes which change the composition or properties of matter in bulk. With this definition chemical engineering embraces a very large area of our industrial and human activities. It has been estimated that in Germany, for instance, about 30% of the whole industrial output is connected with processes which belong to chemical engineering.[1,4]

It is its broad scope and the great variety of its problems which makes chemical engineering so challenging and so attractive. But it makes its teaching very difficult, because it is hard to decide which subjects should be stressed. Although the chemical engineer should be an excellent specialist, he must strictly avoid the characteristic feature of the modern specialist who has an immense knowledge, but only in a very narrow field, and who has been defined as someone who knows everything about nothing. At the same time the training of the chemical engineer must be an effective one, he must be able to solve complicated concrete problems and cannot afford to be like the universal genius of the past, who knew nothing about everything.

It seems that the best way to prepare him for his broad range of activities is to emphasize, in the education of the chemical engineer, the teaching of the fundamental subjects: mathematics, physics, physical chemistry, transport phenomena and principles of chemistry. There is indeed a strong tendency in this direction today. There is at many universities the justified feeling that only generalizations constitute knowledge which is really teachable whereas the teaching of this or that detail of a process is only the passing on of today's art. Concentration on the basic disciplines gives us also the best chance to teach something which will remain valid in the future in spite of a rapidly changing world. Stressing the fundamentals, especially the physical ones, appears justified by the fact that so much physical thinking is involved in chemical engineering already now and this is likely to be even more so in the future. During the last decades there has been indeed a continuous shift in the same direction: What used to be physical chemistry is now chemistry or chemical engineering, what used to be physics is now physical chemistry. This also applies to technology. It has been said that the physics of today is the technology of tomorrow.

In view of the broad scope of chemical engineering and the emphasis on the physical and physicochemical

aspects one may wonder whether the term "chemical engineering" still adequately describes this discipline as it is usually concieved today. Various authors have proposed to call it "process engineering" instead.[6] Semantically at least it thus gets very close to Germany's "Verfahrenstechnik", the best translation of which is process engineering. But there may be soon more to it. Traditionally "Verfahrenstechnik" has been essentially only an extended version of mechanical engineering. But the present trend is to introduce into the curricula more and more chemistry and chemical engineering subjects, such as transport phenomena, at the expense of more classical engineering disciplines. The new technical faculty of the University of Erlangen is now building up a Department of Process Engineering with a separate two years curriculum on top of a two years training either as chemist or engineer. The Department will closely cooperate with the Department of System Engineering and with a strong Department of Material Science. One or two other German Universities have similar plans. This scheme may still be somewhat different from the Anglosaxon one. But, by and large, if the present trend continues the differences between the Anglosaxon and the continental pattern will tend to fade and a more unified concept will eventually emerge. This does not mean that different countries may not develop different shades of chemical engineering, adapted to the *genius loci*. For instance, in a country with much "Feinchemie" chemistry will certainly be an important subject in the curriculum of chemical engineering. But, by and large, the tendency seems to be that the continental pattern is getting closer to the Anglosaxon concept. Whether it is fortunate or not, the contemporary world, with its easy travelling, its easy communications of ideas and goods, tends to level out the differences which formerly existed in the way of life and in the way of thinking between the countries, and it seems that chemical engineering is going to follow the general trend.

Acknowledgement. I wish to thank the Marchon Company, England, fot its grant and for the invitation to deliver the 1968 "Marchon lectures" at the University of Newcastle.

Schrifttum

1. P. Grassmann, *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*, S. 27–30, Sauerländer, Aarau 1961, Band I der Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. Mohler und O. Fuchs.
2. R. Söhngen, *Chem.-Ing.-Techn. 31* (1959) 175.
3. W. R. Marshall, Vortrag am Jahrestreffen 1965 der Verfahrensingenieure, Nürnberg; O. A. Hougen, Chemical Engineering Education in the United States, *Lecture presented at London Joint Meeting A. I. Ch. E.-I. Chem. E., June 17, 1965.*
4. K. Riess, *Chem.-Ing.-Techn. 30* (1958) 696.
5. P. Grassmann, *Schweiz. Bauztg. 78* (1960) 31–6.
6. K. Rietema, publication of *La communauté européenne culturelle des étudiants en chimie:* The Growth of a New Engineering Branch, Process Engineering.
7. P. Grassmann, *Chem.-Ing.-Techn. 21* (1967) 1217.
8. E. Guccione, *Chem. Eng. 1967*, 94–6, 107–24.

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

Peptidsynthese mit farbigen, am Ionenaustauscher fixierbaren Benzylestern*

37. Mitteilung über Peptidsynthesen[1]

Summary

From *p*-dimethylamino-azobenzyl-phenylalaninate (H-Phe Me_2AZbz, I), the orange red, basic Boc-dipeptideester II was obtained by coupling with Boc-alanine and dicyclohexylcarbodi-imide. II and analogous peptide derivatives are strongly adsorbed on columns of sulfoethyl-(SE)-Sephadex and can be purified by rinsing of the dark red zones with methanol. After elution with 2% triethylamine in methanol the Boc-group was removed with trifluoroacetic acid, and after condensation with Boc-proline the peptide ester IV was treated in the same way. The azoester V of the tripeptide was split by catalytic hydrogenation to give H-Pro-Ala-Phe-OH in 45% yield (related to starting ester I).

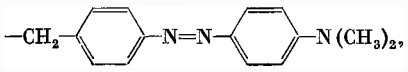
Die in der Peptidchemie sehr nützlichen Festphasen lassen sich nicht nur als kovalent bindende Aufhänger, sondern auch – in Form der Ionenaustauscher – als Träger einer salzartigen Bindung heranziehen[1]. Wie haben dieses Prinzip jetzt auch bei der Peptidsynthese durch schrittweise Verlängerung der Kette am Aminoende benutzt. Der Ester I des L-Phenylalanins mit dem basischen, farbigen *p*-Dimethylaminoazobenzylalkohol** wurde in homogener Lösung durch Dicyclohexyl-carbodiimid (DCC) mit tert. Butyloxycarbonyl (Boc-)-L-Alanin gekuppelt. Der basische orangerote Dipeptidester II ließ sich als dunkelrote Zone auf eine Säule von Sulfoäthyl-sephadex (H^+-Form) aufziehen und hier durch ausgiebiges Waschen mit Methanol von Dicyclohexylharnstoff (DCH), DCC und überschüssigem Boc-Alanin reinigen. Die Elution erfolgte mit 2prozentiger methanolischer

* Eingegangen am 5. August 1968.

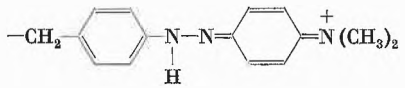
** Erhalten durch Kupplung von diazotiertem *p*-Aminobenzylalkohol mit Dimethylanilin (siehe Versuche).

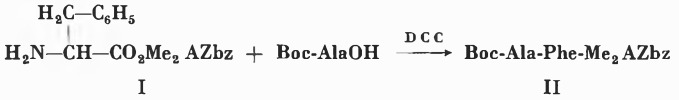
[1] 36. Mitteilung: Th. Wieland und Ch. Birr, *Chimia 21* (1967) 581. Diese Publikation hat irrtümlich die Nr. 35 erhalten.

Triäthylaminlösung unter Farbumschlag nach Orange und Entfärbung der Säule. Das orangerote Eluat enthielt neben dem Ester II etwas Boc-freien Ester III, von dem eine Probe von II chromatographisch an Kieselgel gereinigt wurde. Für den Fortgang der Peptidsynthese war die partielle Boc-Abspaltung am sauren Austauscher ohne Belang, da im folgenden Schritt aus II ohnedies der Boc-Rest mit TFE abgespalten wurde. Der Dipeptidester III wurde in fester Form als Di-trifluoracetat isoliert, im Pyridin durch DCC mit Boc-L-prolin gekuppelt und der Boc-Tripeptidester IV wieder an der festen Phase gereinigt. Boc-Abspaltung nach der Elution wie oben gab den Tripeptidester V (als Di-trifluoracetat), von dem schließlich der Azobenzylrest hydrogenolytisch über Pd entfernt wurde. Die Ausbeute an kristallinem analysenreinem Tripeptid VI betrug über 45%, bezogen auf den Ausgangsester I.

Me_2AZbz = 

orange bei $pH > 3{,}8$ darunter dunkelrot als Kation





II + TFE → H-Ala-Phe-Me_2 AZbz · 2 TFE (III)

III + Boc-ProOH → Boc-Pro-Ala-Phe-Me_2 AZbz (IV)

IV + TFE → H-Pro-Ala-Phe-Me_2 AZbz · 2 TFE (V)

V + H_2/Pd → H-Pro-Ala-Phe OH (VI)

Eine der MERRIFIELDschen[2] entsprechende Peptidsynthese an fester Phase ist nach diesem Ionenprinzip nicht möglich. Zwar kann der Boc-Rest am Austauscher mit TFE prinzipiell abgespalten werden, doch wird bei der zur Kupplung mit der nächsten Aminosäure notwendigen Entprotonierung der Ammoniumgruppen durch Base der farbige Ester eluiert. Dies trifft auch für die vor kurzem in analoger Weise verwendeten, farblosen Picolylester[3] zu. Hier dient die Festphase als ein Sieb, durch das alle unerwünschten Komponenten durchlaufen und von dem nur der basische Peptidester zurückgehalten wird. – Der *p*-Trimethylammonium-azobenzylalkohol $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}CH_2OH$ konnte als gelbes kristallines Jodid aus Me_2AZbz-OH mit Methyljodid im Druckrohr erhalten werden. Seine geringe Löslichkeit in den zur Veresterung geeigneten Lösungsmitteln erschwerte die Einführung des quaternären farbigen Restes jedoch sosehr, daß von einer weiteren Bearbeitung vorerst abgesehen wurde.

[2] R.B.MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2149, *86* (1964) 304. A.MARGLIN und R.B.MERRIFIELD, *ebd. 88* (1966) 5051.

[3] R.CAMBLE, R.GARNER und G.T.YOUNG, *Nature* (London) *217* (1968) 248.

Versuche

DC-Kontrolle mit Benzol-Methanol (9 : 1) an Kieselgel HF_{254}.

4 - N,N - Dimethylamino - 4′ - hydroxymethyl - azobenzol ($Me_2AZbzOH$). – 12,3 g *p*-Aminobenzylalkohol (0,8 Mol) wurden nach Lit.[4] mit 7,5 g $NaNO_2$ in 150 ml Wasser gelöst und bei 0 bis 5° unter Rühren zu 200 ml 2-*n* Salzsäure getropft. Nach 15 Minuten wurde Nitrit mit Amidoschwefelsäure zerstört und die Diazoniumlösung unter Rühren bei 5 bis 10° zu 12,1 g (0,1 Mol) frisch dest. Dimethylanilin in 100 ml 1-*n* Salzsäure fließen gelassen. Man rührte noch 3 Stunden bei Raumtemperatur und fällte mit festem $NaHCO_3$ aus der dunkelroten Lösung die gelbe Base, die nach 3 Stunden abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. 20,2 g (80%) orangerote Kristalle vom Schmp. 185–186°. $R_f = 0{,}31$.

$C_{15}H_{17}N_3O$ (255,3)	ber.	C 70,56	H 6,71	N 16,46
	gef.	70,99	6,82	16,52

4-Trimethylammonium-4′-hydroxymethylazobenzol-jodid. – 12,8 g (0,05 Mol) des voranstehenden Azobenzylalkohols wurden zusammen mit 35,5 g (0,25 Mol) Methyljodid im Bombenrohr 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die reichlich abgeschiedenen Kristalle ergaben nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol 16 g (80%) des gelben Salzes, das keinen definierten Schmp. aufwies. $R_f = 0$.

$C_{16}H_{20}JN_3O$ (397,3)	ber.	C 48,37	H 4,96	N 10,58
	gef.	48,89	5,13	10,29

Boc-L-Phenylalanin-4-dimethylaminoazobenzylester. – 1,28 g (5 mMol) $Me_2AZbzOH$ und 1,46 g (5,5 mMol) Boc-L-phenylalanin wurden in 32 ml absol. Pyridin bei 0° mit 1,14 g (5,5 mMol) DCC in 4 ml Pyridin versetzt. Nach 60stündigem Aufbewahren bei 20° wurde 15 Minuten mit 4 ml 50prozentiger wäßriger Essigsäure gerührt, der DCH abfiltriert, nach Abdampfen im Vakuum in Benzol aufgenommen und an einer Säule von 150 g Kieselgel (Merck) mit Benzol chromatographiert. Der Aminosäureester, der zuerst herauskam, hinterblieb nach Verdampfen mit 84% Ausbeute. Nach Umkristallisieren aus Methanol gelborange Kristalle vom Schmp. 127–128° (unt. Zersetzung). $R_f = 0{,}79$.

$C_{29}H_{34}N_4O_4$ (502,6)	ber.	C 69,31	H 6,82	N 11,15
	gef.	70,12	6,91	11,15

L-Phenylalanin-*p*-dimethylaminoazobenzylester (I) als Ditrifluoracetat. – 2,74 g (5,5 mMol) der voranstehenden Boc-Verbindung wurden bei 0° mit 25 ml TFE versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemperatur ½ Stunde aufbewahrt. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurde der dunkelrote Rückstand mehrmals mit Äther durchgearbeitet und wieder im Vakuum getrocknet. Ein weiterer Teil der noch anhaftetenden TFE konnte durch Aufbewahren im Exsikkator über feuchtem NaOH entfernt werden. Schließlich kristallisierte bei Verreiben mit absol. Äther bei 0° das orangegelbe Ditrifluoracetat von I. Absaugen und Waschen mit Äther gab 2,54 g (74%) schmierenfreie Kristalle vom einheitlichen $R_f = 0{,}32$.

Boc-L-Alanyl-L-phenylalanin-*p*-dimethylaminoazobenzylester (II). – 2,54 g (4 mMol) des Di-trifluoracetats von I wurden in 10 ml absol. Pyridin bei 0° mit 2,03 g (10,8 mMol) Boc-L-Alanin in 3 ml Pyridin, 1,12 ml Triäthylamin und 2,22 g (10,8 mMol) DCC in 2 ml Pyridin versetzt. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde DCH abfiltriert, im Vakuum eingedampft, in 10 ml Methanol gelöst und auf eine 2 × 25-cm-Säule von in Methanol gequollenem SE-Sephadex C-25 der H^+-Form aufgegossen. Dann wurde so lange Methanol durchgegeben, bis das Eluat frei von gelösten Substanzen war.

[4] R.SCHWYZER, P.SIEBER und K.ZATSKÓ, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 491.

Auf der Säule hatte sich im oberen Teil eine schwachrosa Zone des Triäthylammoniumsalzes, darunter eine dunkelrote des Peptidestersalzes gebildet. Diese wurde mit 2% Triäthylaminhaltigem Methanol herausgelöst. Das orangegelbe Eluat enthielt außer dem Ester II geringe Mengen Boc-freier Verbindung III, von der eine Probe des Abdampfrückstands durch Chromatographie an Kieselgel wie bei I abgetrennt wurde. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther, dann Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 134–136° (unt. Zersetzung). $R_f = 0{,}42$.

$C_{32}H_{39}N_5O_5$ (573,7)	ber.	C 66,99	H 6,85	N 12,21
	gef.	65,93	7,08	11,88

L-Alanyl-L-phenylalanin-*p*-dimethylaminoazobenzylester (III) als Di-trifluoracetat. – Die Hauptmenge des Abdampfrückstands von der Elution der SE-Sephadex-Säule bei II wurde bei 0° mit 20 ml TFE versetzt und 1 Stunde unter gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemperatur stehen gelassen. Aufarbeitung wie unter I ergab 2,69 (74% bezogen auf I) orangegelbes Pulver vom $R_f = 0{,}20$.

Boc-L-Prolyl-L-alanyl-L-phenylalanin-*p*-dimethylaminoazobenzylester (IV). – Aus 2,1 g (3 mMol) III und 1,6 g (7,5 mMol) Boc-L-Prolin mit 1,54 ml (7,5 mMol) DCC in etwa 10 ml Pyridin + 0,83 ml Triäthylamin nach 3 Stunden wie bei II aufgearbeitet. Eine aus Methanol umkristallisierte Probe hatte Schmp. 155–159° (unt. Zersetzung) und $R_f = 0{,}31$.

$C_{37}H_{46}N_6O_6$ (701,7)	ber.	C 66,25	H 6,91	N 12,53
	gef.	66,31	6,91	12,48

L-Prolyl-L-alanyl-L-phenylalanin-*p*-dimethylaminoazobenzylester (V) als Di-trifluoracetat. – Aus der Hauptmenge des Boc-Esters IV erhielt man mit 20 ml TFE wie bei III beschrieben 1,74 g (73% bezogen auf III) des Tripeptidazoesters V vom $R_f = 0{,}06$.

L-Prolyl-L-alanyl-L-phenylalanin (VI). – 1,74 g des voranstehenden Azoesters V wurden in 50 ml Methanol nach Zusatz von etwa 3 g methanolfeuchtem Pd-Mohr im Vibrator unter H_2-Durchleiten hydriert. Nach 1 Stunde war die orange Farbe verschwunden, und es hatte sich das farblose Peptid abgeschieden. Es konnte vom Edelmetall durch Abgießen isoliert und abgesaugt werden. Die vom Katalysator filtrierte Methanol-Lösung gab nach Abdampfen einen Rückstand, der beim Verreiben mit Aceton-Wasser ebenfalls kristallisierte. Man erhielt 0,6 g, d.h. 83% bezogen auf die Vorstufe V oder 45,5% bezogen auf den Ausgangsester I. Nach Umkristallisieren aus Wasser mit Aceton: Zersetzungspunkt 262°. Im Salzsäurehydrolysat (6-*n* HCl, 110°, 12 Stunden) waren Prolin : Alanin : Phenylalanin wie 1,0 : 0,93 : 0,99 (Analyse Dr. D. GEORGOPOULOS).

Herr W. RACKY dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium.

TH. WIELAND und W. RACKY*

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt am Main (BRD)

* Teil der Dissertation von W. RACKY, Universität Frankfurt am Main, 1968 (D 30).

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Es haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. STEFAN GÁL für chemische Verfahrenstechnik; Dr. HERMANN DEBRUNNER für Physik, insbesondere Physik der kosmischen Strahlung; Dr. JÜRG RÄZ für Mathematik.

† *Dr. Max Stähelin.* In Basel starb im 89. Lebensjahr Dr. iur. MAX STÄHELIN-MÄGLIN, der von 1944 bis 1958 das Präsidium des Verwaltungsrates der Ciba AG leitete.

† *Dr. W. E. Belser.* Im Alter von 67 Jahren starb Dr. iur. W. E. BELSER, der sich durch seine Bemühungen um die Versicherbarkeit des Atomenergierisikos große Verdienste erworben hat. In seiner Funktion als Experte verschiedener internationaler Organisationen, so der Euratom, der OECD und als Berater der Internationalen Atomenergiebehörde, wirkte der Verstorbene maßgebend mit bei der Gestaltung von internationalen Übereinkommen auf dem Gebiete der Nuklearenergie und hatte in zahlreichen Ländern beratende Funktion bei der Gestaltung nationaler Atomgesetze.

† *Sir Henry Dale.* Einer der bedeutendsten britischen Wissenschafter, Sir HENRY DALE, Pionier der Chemotherapie und Nobelpreisträger für Medizin 1936, ist in Cambridge im Alter von 93 Jahren gestorben.

† *Otto Hahn.* In Göttingen ist im Alter von 89 Jahren Professor OTTO HAHN, Nobelpreisträger für Chemie 1944, gestorben. Der Name dieses großen Naturwissenschafters wird für immer mit der größten naturwissenschaftlichen Entdeckung unserer Zeit, der Atomkernspaltung als Kettenreaktion, verknüpft sein. Darüber hinaus hat der Verstorbene zusammen mit F. STRASSMANN für die analytische Chemie von Radionukliden bahnbrechende Methoden erarbeitet, die erst die Voraussetzung für die krönende Arbeit boten.

Informations Informationen Notizie

Interkama-Katalog. Der Katalog zur Interkama, 4. Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automation in Düsseldorf vom 9. bis 15. Oktober 1968, kann jetzt zum Preise von DM 6,–, zuzüglich Porto und Verpackung, bei der Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, D-4000 Düsseldorf 10, bestellt werden.

Woche der Korrosion. Als 41. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion wird vom 7. bis 12. Oktober 1968 in Budapest vom Wissenschaftlichen Verein für Maschinenbau und dem Verein Ungarischer Chemiker eine «Woche der Korrosion» durchgeführt. Das Programm sieht 3 Plenarvorträge, ungefähr 10 einleitende und etwa 120 Sektionsvorträge vor. Gleichzeitig soll eine Ausstellung über Korrosionsschutz unter internationaler Teilnahme stattfinden. Die Adresse des Organisationskomitees lautet: Woche der Korrosion, Szabadság tér 17, Budapest V (Ungarn).

Dechema. Die Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, hat eine Zusammenstellung ihrer im Wintersemester 1968/69 veranstalteten Kolloquien herausgegeben. Interessenten können sich an die Dechema, Postfach 970148, D-6000 Frankfurt am Main 97, wenden.

10. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Diese Tagung findet vom 3. bis 5. Oktober 1968 in Bern statt. Die Hauptthemen sind:

Anorganische und organische Kristallchemie (einschließlich biogene Makromoleküle); Mößbauer-Effekt und Kristallstruktur; Kristallmathematik. Näheres ist zu erfahren bei Prof. Dr. W. NOWACKI, Abteilung für Kristallographie, Sahlistrasse 6, Universität Bern.

Müllforschungskongreß und Pro Aqua 69. Der 4. Internationale Kongreß der Internationalen Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung (IAM) findet vom 2. bis 5. Juni 1969 in den Räumen der Schweizer Mustermesse in Basel statt. Er behandelt in den Plenarversammlungen die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Abfallbeseitigung, Aufgaben von Staat und Gemeinden bei der Reinhaltung des Lebensraumes sowie Abfallbeseitigung in den USA. An den Arbeitssitzungen werden folgende Themen behandelt: Geordnete Deponie von festen Siedlungs- und geeigneten Industrieabfällen, Beseitigung von Industrieschlämmen, Korrosion bei der Müllverbrennung, Kompostanwendung, Vorbehandlung von Klärschlamm und thermische Klärschlammbehandlung. Der Kongreß findet in Verbindung mit der Internationalen Fachmesse «Pro Aqua», die vom 29. Mai bis 4. Juni 1969 dauert, statt, die ihrerseits mit der Pro-Aqua-Fachtagung «Wasser und Luft in der Industrie» vom 28. bis 30. Mai 1969 verbunden ist. Die vollständigen Programme für alle drei Anlässe können beim Sekretariat Pro Aqua, Postfach, 4000 Basel 21, bezogen werden.

Internationales Symposium über makromolekulare Chemie. Dieses Symposium wird unter der Schirmherrschaft der IUPAC von der Sektion Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 25. bis 30. August 1969 in Budapest vorbereitet. Die Adresse lautet: Secretariat of the Symposium on Macromolecular Chemistry, Pusztazeri út 59/67, Budapest II (Ungarn).

3. CHISA-Kongreß. Als 90. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wird vom 15. bis 20. September 1969 der 3. CHISA-Kongreß, Internationaler Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparatebau und Automatisierung, stattfinden. Als Kongreßort der von der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft und der Tschechoslowakischen Wissenschaftlich-Technischen Gesellschaft durchgeführten Tagung ist Marienbad vorgesehen. Auskunft und Anmeldung (bis 31. Dezember 1968) beim Kongreßsekretariat: 3. Kongreß CHISA, Postfach 857, Prag 1 (Tschechoslowakei).

Neue Zeitschriften. Im Verlag Pergamon Press, Oxford, erscheinen drei neue internationale Zeitschriften: 1. *Chromatographia*, Internationale Zeitschrift für rasche Publikation von Arbeiten über Chromatographie und verwandte Techniken, Hauptredaktor: Dr. D. JENTZSCH, Bodenseewerke Perkin-Elmer & Co. GmbH, Postfach 1120. D-777 Überlingen (BRD), erscheint zweimonatlich. – 2. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*, Hauptredaktor: Dr. H. HERING, Service de Chimie Physique, Centre d'Etude Nucléaires de Saclay, F-91 Gif-sur-Yvette (France), erscheint quartalsweise, Abonnementspreis £ 12. – 3. *Pattern Recognition*, offizielles Organ der 1966 gegründeten Pattern Recognition Society (New York), Hauptredaktor: ROBERT S. LEDLEY, National Biomedical Research Foundation, Silver Spring (Maryland, USA), Abonnementspreis £ 16.

BASF *im Bild.* Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG in Ludwigshafen am Rhein hat eine umfangreiche Bildbroschüre herausgegeben, die einen Blick in dieses Großunternehmen der chemischen Industrie ermöglichen soll. In farbigen und Schwarzweißbildern auf Kunstdruckpapier werden Ausschnitte aus den verschiedensten Ressorts gezeigt. Die Broschüre vermittelt ein eindrückliches Bild von den vielfältigen Arbeitsgebieten und dem aufstrebenden Wachstum dieses Unternehmens.

International vereinbarte Rechenmaschinengleichungen für die thermodynamischen Eigenschaften des Wasserdampfes. Das International Formulation Committee, das im Jahre 1963 von der internationalen Wasserdampfkonferenz eingesetzt wurde, hat ein System von Gleichungen, sogenannte «Formulationen», veröffentlicht, mit dem die thermodynamischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes für den Gebrauch bei industriellen Berechnungen mittels elektronischer Rechenanlagen programmiert werden können. Diese Formulationen sind vereinbart worden von Delegationen der Bundesrepublik Deutschland, Großbritanniens, Japans, der Tschechoslowakei, der USA und der UDSSR. Sie überdecken einen Bereich von 0 bis 800 °C und bis zu Drücken von 1000 bar. Der Text ist in englischer Sprache abgefaßt. Die Schriftstücke sind nicht im Buchhandel erhältlich, sondern werden von der VDI-Fachgruppe Energietechnik, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1, gegen Erstattung der Selbstkosten in der Höhe von DM 48,– ausgeliefert.

Konferenz der HTL-Direktoren. Die im Jahre 1940 gegründete «Konferenz der Direktoren der schweizerischen Techniken» hat sich neu konstituiert, um die Interessen ihrer Bildungsstätten noch besser vertreten zu können. So hat sie sich zum Ziel gesetzt, über die Vorbildung der HTL-Studierenden gesamtschweizerische Vorschläge zuhanden der verantwortlichen Behörden auszuarbeiten und sich aktiv den Fragen der Studien- und Strukturreform der höheren technischen Lehranstalten anzunehmen. Das Sekretariat befindet sich an der HTL Brugg-Windisch.

Ein Max-Planck-Institut für Kybernetik. Mit Sitz in Tübingen wurde anläßlich der letzten Hauptversammlung der Max-Planck-Gesellschaft ein Max-Planck-Institut für Kybernetik gegründet. Der Schwerpunkt der Forschungstätigkeit wird auf der Anwendung der Kybernetik auf biologische Probleme liegen.

Gründung einer Internationalen Föderation der pharmazeutischen Industrievereinigungen. Anläßlich der internationalen Konferenz der pharmazeutischen Industrievereinigungen der europäischen Gemeinschaften (Gemeinsamer Markt und Europäische Freihandelsassoziation) sowie der Vereinigten Staaten und Kanadas, welche am 6. und 7. Juni 1968 in Stockholm stattfand, beschlossen die Delegierten des «Groupement International de l'Industrie Pharmaceutique des Pays de la CEE» (GIIP), der «Pharmaceutical Industries Association in the EFTA» (PIA), der «Pharmaceutical Manufacturers Association» (PMA), Washington, und der «Pharmaceutical Manufacturers Association of Canada» (PMAC), Ottawa, die Gründung einer internationalen Föderation, der «International Federation of Pharmaceutical Manufacturers Associations» (IFPMA). – Seit 1962 tagen die vier Vereinigungen jedes Jahr zur Behandlung aller Fragen von gemeinsamem Interesse für die pharmazeutische Industrie. Ein Meinungsaustausch auf internationaler Ebene und die Zusammenarbeit auf vielen Interessengebieten bestehen deshalb schon seit Jahren. – Zweck der Föderation ist es, in möglichst hohem Maße zum Verständnis und zur Lösung weltweiter Probleme, insbesondere zur Hebung des Gesundheitsstandes und Wohlergehens der Völker, beizutragen und die Anwendung ethischer Prinzipien in der gesamten pharmazeutischen Industrie zu fördern. Um dies zu erreichen, wird die Föderation ihre Kontakte mit öffentlichen und privaten, nationalen und internationalen Organisationen zu entwickeln und stärken suchen und Vereinigungen der pharmazeutischen Industrie aus andern Teilen der Welt zur Mitgliedschaft auffordern. Präsident des Rats der Föderation ist Dr. H. HARMS, Präsident des GIIP und Vorsitzender des Vorstandes der E. Merck Aktiengesellschaft, Darmstadt (Deutschland). Geschäftsführender Vizepräsident ist Dr. J. EGLI, Direktor der PIA und der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Zürich. – Das Gründungsdatum der Föderation ist der 1. August 1968. Ihr Sitz ist in Zürich.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1968, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Juni 1968	Total Jan.-Juni 1968	Juni 1967	Total Jan.-Juni 1967	Juni 1968	Total Jan.-Juni 1968	Juni 1967	Total Jan.-Juni 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4988	28025	4049	24672	18470	102331	15575	91379
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	114432	600497	89704	525552	53006	317835	49796	320788
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	65943	378007	65720	333317	11492	74971	9344	62026
Düngemittel	*31a*	384	1201	78	1198	5519	24730	6375	24244
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	64122	368835	62725	332465	12374	74097	12280	70736
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	15563	79958	14605	73470	6871	42752	7102	39767
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6156	39282	6196	33125	4327	28327	5016	26183
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	691	4025	698	3996	2065	11031	1615	9443
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	313	1799	405	2431	442	2501	702	2879
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	52	328	55	269	628	4140	667	3387
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	15449	132109	15071	128054	8928	60521	9863	55380
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	17009	96947	16009	92993	32546	183703	31381	176350
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div.*e*	4411	24680	4490	23352	16136	95435	20769	98604
Total		309513	1755693	279805	1574894	172804	1022374	170485	981166
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 10,6%	+ 11,5%			+ 1,4%	+ 4,2%		

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18 – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1968, kumulativ für Januar bis Juni 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juni 1968	Juni 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juni 1967
Maschinen und Apparate	309 662	22,0	1 759 157	291 926	22,1	1 601 650
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	92 613	6,6	486 884	77 767	5,9	424 742
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	55 407	3,9	340 338	59 992	4,6	308 746
Diverse Fahrzeuge	8 340	0,6	63 260	10 721	0,8	46 911
Diverse Metalle	80 398	5,7	506 867	77 338	5,9	441 159
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	57 651	4,1	343 436	54 589	4,1	252 541
Uhren	191 985	13,6	1 035 365	194 478	14,7	1 010 881
Chemische Erzeugnisse	**309 513**	**22,0**	**1 755 693**	**279 805**	**21,2**	**1 574 894**
Textilien*	114 772	8,1	725 827	105 395	8,0	686 422
Erzeugnisse übriger Industrien	189 101	13,4	1 097 068	167 916	12,7	933 168
Total	1 409 442	100,0	8 113 895	1 319 927	100,0	7 281 114
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 6,8 %		+ 11,4 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juni 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juni 1968	Juni 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juni 1967
Maschinen und Apparate	180 000	11,7	933 010	170 286	10,7	911 747
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	90 367	5,9	478 410	70 549	4,4	410 713
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 504	2,0	194 175	35 253	2,2	192 069
Diverse Fahrzeuge	130 166	8,4	973 816	137 915	8,7	838 994
Diverse Metalle	154 378	10,0	928 749	166 549	10,5	958 289
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 978	3,6	377 823	55 941	3,5	363 190
Uhren	9 048	0,6	53 151	8 860	0,6	50 815
Chemische Erzeugnisse	**172 804**	**11,2**	**1 022 374**	**170 485**	**10,7**	**981 166**
Textilien*	115 353	7,5	851 400	133 820	8,4	873 224
Erzeugnisse übriger Industrien	604 348	39,1	3 469 726	640 421	40,3	3 300 220
Total	1 543 946	100,0	9 282 634	1 590 079	100,0	8 880 427
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:		– 2,9 %			+ 4,5 %	

* Ohne Position 5910.01

Finnland

Mit dem Inkrafttreten der ersten Rate von zwei Fünfteln der finnischen Zugeständnisse aus der Kennedy-Runde ist in Finnland am 1. Juli 1968 ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Generell gesehen, wurden die finnischen Zollsätze für Industriewaren ab 1. Juli 1968 um durchschnittlich 14% des bisherigen Zollniveaus herabgesetzt.

Philippinen

Laut Beschluß des Währungsamtes sind bei der Eröffnung von Akkreditiven für die Einfuhr aller Waren (mit bestimmten Ausnahmen) Sonderdepots für 120 Tage in folgender Höhe zu stellen: wichtige Produktions- und Konsumgüter 50%, nicht wichtige Produktions- und weniger wichtige Konsumgüter 100%, weniger wichtige Produktionsgüter 75%, nicht wichtige Konsumgüter und nicht klassifizierte Güter 175%. Diese Regelung gilt bis zum 31. Dezember 1968.

Kanada

Das kanadische Food and Drug Directorate hat zwei neue Rundschreiben herausgegeben. Das eine legt fest, welche Angaben die Arzneimittel-Gebrauchsanweisungen enthalten müssen, das andere schreibt vor, daß bei der Beantragung der Zulassung neuer Arzneimittel eine «Produkt-Monographie» vorzulegen ist. Diese Ausführungen zum Arzneimittelgesetz treten am 1. September 1968 in Kraft.

Bolivien

Gemäß Dekret vom 2. Juli 1968 wurde für die Einfuhr von Waren des gehobenen Bedarfs und sonstigen nicht lebensnotwendigen Waren ein Zollzuschlag von 10% v.W. verfügt. Gleichzeitig fällt die bisherige Konsulatsgebühr von 10 $ je Warensendung im Werte von mehr als 1000 $ dahin. Vom Zollzuschlag sind lebenswichtige Waren, u. a. Drogen und Medikamente, befreit.

Italien

Gemäß Runderlaß an die Generalsteuerdirektion Nr. 35 vom 27. April 1968 sind nunmehr Provisionen, die von ausländischen Firmen an ihre in Italien ansässigen Firmenvertreter gezahlt werden, von der Umsatzsteuer (Imposta generale sull'entrata – IGE) befreit.

Peru

Die neue Liste der unter das Einfuhrverbot fallenden Waren umfaßt rund 300 Positionen und gilt bis zum 31. März 1969. Von dem 10prozentigen Aufschlag auf den cif-Wert nicht lebenswichtiger Waren sind u. a. Einfuhren von Düngemitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln und pharmazeutischen Produkten ausgenommen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Encyclopedia of Industrial Chemical analysis, Vol. 5: *Alkanolamines to Antibiotics*. Par F. D. SNELLE et C. L. HILTON. XII + 677 pages. Interscience, Division de Wiley, New York/Londres 1968. Relié 310 s. – Dix-sept collaborateurs, la plupart venant de l'Industrie, ont contribué à l'élaboration de ce volume dont les sujets principaux sont: les résines Alkyd, les alliages, l'aluminium (148 p.), les amines et l'ammoniac, les anesthésiques, l'aniline, les antibiotiques (203 p.). Il est évident que l'ampleur de chaque chapitre varie considérablement. Au début, il y a une table des symboles. Elle est utile, mais pourquoi utiliser mμ au lieu de nm, γ pour μg et ne pas introduire le ng fort utilisé aujourd'hui dans le dosage de traces. – On trouve une foule de renseignements utiles dans cet ouvrage. Dans le chapitre concernant l'aluminium par exemple, il est d'abord traité des propriétés de ce métal et de ses alliages. Ce chapitre a pour tête de paragraphes les propriétés et la composition de ceux-ci, les méthodes de préparation, brièvement décrites, et les méthodes d'analyse – tout d'abord de la bauxite et de l'aluminium, les macroéléments et les éléments traces – certaines méthodes sont esquissées, d'autres données avec beaucoup de détails, telles que l'analyse du béryllium, bismuth, cadmium, etc. Il ne semble pas que, dans cette industrie, on emploie beaucoup l'absorption atomique, même pas pour la détermination du magnésium. Par contre, il y a une foule de méthodes proposées qui font appel aux techniques les plus diverses et les plus modernes. Nous n'avons pris qu'un exemple, mais le chapitre concernant les antibiotiques est extrêmement bien documenté aussi et l'auteur donne plus de 800 références qui vont, semble-t-il, jusqu'en 1965. Bien que les sujets soient classés alphabétiquement, une table des matières des chapitres et paragraphes faciliterait la consultation de cet ouvrage important qui, répétons-le, rendra aux chimistes analystes les plus grands services. *D. Monnier*

Analysis of High-Purity Materials. Par I. P. ALIMARIN. Traduit du Russe. XVIII + 584 pages. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Relié $ 20.25. – Cet ouvrage a été publié par l'«homme des traces» soviétique. Il est l'œuvre d'un grand nombre de spécialistes de ce pays et, à part une introduction fort bien faite, qui a pour objet le contrôle de la pureté, la détermination des traces dans les produits très purs et les techniques de travail dans ces conditions, il s'agit avant tout de la description de méthodes de détermination et de contrôle, fort bien mises au point, judicieusement choisies et si minutieusement décrites qu'un analyste averti peut sans difficulté effectuer les dosages les plus délicats de micro- et submicrotraces. – Il s'agit essentiellement du dosage d'éléments dans les matériaux de haute pureté, tels que le silicium, le germanium, Ga, In, Tl, As, Sb, Al, Ph, Bi, Sn, Zn, Cd, etc. et leurs composés. – Il est aussi question de la détermination des impuretés dans les réactifs. – Toutes les méthodes modernes sont mises à l'œuvre : de la spectrophotométrie à la fluorimétrie, de l'électroanalyse à la spectroscopie de masse et à la radioactivité, sans oublier les méthodes classiques. Il n'y a malheureusement pas de table de matière alphabétique. – Cet ouvrage rendra de précieux services à tous les practiciens à condition qu'ils s'imprègnent des conseils donnés dans l'introduction car l'analyse de submicrotraces exige des précautions très particulières, tant pour éviter les contaminations que les pertes, dont l'origine est souvent bien différentes de celles de l'analyse classique. – La plupart de ces méthodes sont récentes. Chaque chapitre est accompagné d'une bibliographie sommaire qui va, sauf erreur, jusqu'en 1964.

D. Monnier

University Chemistry (bilingue français-english). Par B. H. MAHAN. 662 pages. Edition Addison-Wesley, London 1967. Broché Fr. 52.–. – Un livre original puisqu'il est bilingue et qui rendra de grands services à ceux qui veulent acquérir l'anglais ou le français scientifiques. Il est destiné aux étudiants en Sciences et en Chimie et il traite de la chimie générale. – Tout d'abord quelques légères critiques : le format adopté n'est pas pratique, il est trop large ; il a été choisi, il est vrai, afin que les textes anglais et français soient sur la même page et presque sur la même ligne. Le choix de certains symboles peut apporter quelques confusion... Nous préférons ml à cc et, pour les longueurs, il vaut mieux parler de nm et pm que d'Å. – Il est proposé un certain nombre de problèmes et exercices dont on donne les réponses mais sans la marche à suivre. – A part ces quelques observations, il faut reconnaître que cet ouvrage est remarquablement bien fait. Les explications claires sur les sujets les plus difficiles seront appréciées de tous les étudiants de niveau universitaire. Les chapitres sont : La stoéchiométrie et les fondements de la théorie atomique. Les propriétés des gaz. Les propriétés des solides. Liquides et solutions. Equilibres chimiques. Equilibres ioniques en solution aqueuse. Réactions d'oxydo-réduction. Thermodynamique chimique. Cinétique chimique. Structure électronique des atomes. La liaison chimique. Propriétés périodiques. Les éléments représentatifs : groupes I–IV. Les éléments non métalliques. Les métaux de transition. Chimique organique. Le noyau atomique. – Il faut recommander ce livre car en même temps qu'il permet aux étudiants de langue française de s'initier à l'anglais scientifique, il présente de façon parfaitement claire une foule de phénomènes jusqu'alors assez obscurs.

D. Monnier

Physical Constants of Linear Homopolymers. Von O. G. LEWIS. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 12, herausgegeben von K. A. WOLF. VIII + 173 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 39,–. – Der vorliegende Band enthält Löslichkeitsparameter, Schmelzwärmen, Brechungsindices, thermische Ausdehnungskoeffizienten, Dichten des amorphen und kristallinen Polymeren sowie Glasumwandlungs- und Schmelztemperaturen und die Temperaturen des Dämpfungsmaximums – soweit bekannt – von etwa 1700 Polymeren. Die Zahlenwerte wurden 572 Literaturzitaten entnommen, welche die Literatur bis einschließlich 1967 berücksichtigen. – Wie aus dem Titel des Buches hervorgeht, sind nur die obenerwähnten physikalischen und keine chemischen (wie etwa die *ceiling*-Temperaturen) und auch keine technischen Konstanten (wie etwa die Elastizitätsmoduln) berücksichtigt worden. Ebenso beschränkt sich die vorliegende Darstellung auf lineare Homopolymere, worunter freilich auch streng alternierende Kopolymere, wie z. B. die Polyester aus bifunktionellen Säuren und Alkoholen, fallen. Am Anfang des Buches erfolgt auf 10 Seiten eine kurze Erläuterung der tabellierten physikalischen Größen (mit Ausnahme des Brechungsindexes). Die Anordnung der Polymeren im Tabellenteil des Buches (138 Seiten) erfolgte bewußt nach den Monomeren, aus denen die Polymeren aufgebaut wurden oder aufgebaut gedacht werden können, also nicht nach den komplizierten und den meisten Chemikern nicht geläufigen Namen, welche von der IUPAC-Nomenklaturkommission für Makromoleküle vorgeschlagen wurden (vgl. «Homopolymere» im Titel des Buches statt richtiger «Unipolymere»). – Wenn heute ein Tabellenwerk veröffentlicht wird, das die Tabellierung physikalischer Konstanten von Polymeren zum Inhalt hat, so drängt sich ein Vergleich mit dem seit drei Jahren bekannten *Polymer Handbook* von J. BRANDRUP und E. H. IMMERGUT auf. Dieses enthält auf 1243 Seiten chemische und physikalische Größen von Polymeren und Kopolymeren, also wesentlich mehr, als der vorliegende Band bietet. Dafür ist die Ausstattung und der Druck des vorliegenden Buches ausgezeichnet, woraus wohl auch der für die gebotene Information verhältnismäßig sehr hohe Preis resultiert.

R. Bareiß

Chemie und Technologie der Silicone. Von W. NOLL. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 621 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Gebunden DM 98,–. – Die erste Auflage dieses Buches wurde in *Chimia 15* (1961) 440 besprochen. Die damalige allgemeine Charakterisierung als eines Werkes von klarer, übersichtlicher und anschaulicher Konzeption kann auch für die zweite Auflage voll aufrechterhalten werden. Der größte Teil des Buches wurde umgeschrieben, die Zahl der Literaturzitate von 2000 auf 2900 vermehrt. Die Literatur scheint in der Regel nur bis zum Jahre 1964 systematisch verarbeitet zu sein, da nur ganz wenige Zitate aus den Jahren 1965 und 1966 stammen. Das mag auch der Grund sein, warum im Stichwortverzeichnis der Begriff der Blockkopolymeren nicht zu finden ist. Es fällt auf, daß der Polymerisation und Polykondensation nur wenig Raum gewidmet ist (45 Seiten). Sehr breit abgehandelt ist dagegen die Chemie der Monomeren (134 Seiten), wobei vor allem die immer wichtiger werdenden organofunktionellen Silane im Vordergrund stehen (50 S.). Die Ausführungen über die Struktur der Polysiloxane nehmen 110 S. ein. Für den Praktiker sehr wichtig und mit erfreulicher Breite abgehandelt sind dagegen die Angaben über die Verarbeitung und die Eigenschaften technischer Siliconprodukte und deren Anwendungen in der Elektro-, Gummi-, Lack-, Glas-, Textil-, Leder-, Papier- und Poliermittelindustrie sowie im Bautenschutz, in der Medizin, der Pharmazie und der Kosmetik. Das Buch kann uneingeschränkt allen empfohlen werden, die sich für die Chemie und Technologie der Silicone interessieren.

H.-G. Elias

F^{31} Nuclear Magnetic Resonance. Von M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, J. H. LETSCHER, V. MARK und J. R. VAN WAZER. Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5. X + 492 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 220 s. – Im Gegensatz zu den vier vorangehenden Bänden von «Topics in Phosphorus Chemistry» wendet sich der vorliegende fünfte Band mehr an den physikalischen Chemiker und Spektroskopiker als an den an der praktischen Phosphorchemie interessierten Chemiker. Der Band gliedert sich in drei Teile. Das erste Kapitel enthält eine allgemeinverständliche, kurz gefaßte Einführung in die Kernresonanz-Spektroskopie, dargestellt an Hand von Beispielen aus der Phosphorchemie. Die meisten für die Phosphorresonanz wichtigen Aspekte werden dabei kurz berührt. Die nächsten zwei Kapitel geben eine ausführliche, wohlfundierte theoretische und vergleichende Behandlung der chemischen Verschiebung der Phosphorresonanz. Die Darstellung basiert wesentlich auf drei Originalarbeiten der gleichen Autoren, erschienen im *Journal of Chemical Physics 1966*, und bietet die bis heute umfassendste Behandlung dieses Aspektes der Phosphorresonanz. Es ist jedoch fraglich, ob der Nichtspezialist viel praktischen Nutzen aus diesen Kapiteln ziehen kann. Das letzte, praktisch wohl das nützlichste Kapitel besteht aus einer Zusammenstellung der P^{31}-NMR-Daten von 3253 Verbindungen. Die Anordnung wurde auf Grund von chemischen Verwandtschaften der Verbindungen getroffen. Man mag bedauern, daß nicht gleichzeitig ein Index der chemischen Verschiebungen erstellt wurde, der die Identifikation von unbekannten Verbindungen ermöglichen würde. Die vorliegende Zusammenstellung ist nur von Nutzen, wenn die Zugehörigkeit der untersuchten Verbindung zu einer engen Klasse von Verbindungen bekannt ist. Der Band enthält viel Material, das in mehr allgemein gehaltenen Darstellungen der Kernresonanz nicht zu finden ist, besonders ein praktisch vollständiges Literaturverzeichnis von Arbeiten über P^{31}-Kernresonanz.

R. R. Ernst

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K. G. BERGNER, W. DIEMAR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER, S. W. SOUCI. Band V, 2. Teil: *Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze.* Schriftleitung: L. ACKER. XXIV + 608 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 174,60. – Die monographische Behandlung einer Lebensmittelgruppe wie Obst und Gemüse stellt an die Autoren nicht geringe Anforderungen in bezug auf

die gestalterische Bewältigung einer Vielfalt sowohl von warenkundlichen und technologischen Aspekten wie auch von Kenntnissen über Inhaltsstoffe und deren möglichen Veränderungen und analytischen Bestimmung. Es sei vorweggenommen, daß die meisten Autoren diese nicht leichte Aufgabe in schöner Weise erfüllt haben, so daß deren Kapitel über den Handbuchcharakter hinaus sich als anregende Lektüre präsentieren. In parallelen Kapiteln werden Obst und Gemüse in frischem, getrocknetem, tiefgefrorenem und «eingemachtem» Zustand beschrieben. Beim Obst kommen in ausführlicher Weise auch Konfitüren, Fruchtsäfte, Sirupe und analoge Produkte zur Darstellung, wobei als Grenzgebiet auch die Fruchtsaftgetränke (in der Schweiz «Tafelgetränke mit Fruchtsaft» genannt) und alle Arten von Limonaden beschrieben werden. – Bei den Gemüsen kommen zusätzlich auch die eingesäuerten Produkte zur Besprechung, ferner eine der neuesten Formen der Präsentation von Gemüsen: die Gemüsesäfte. Bei diesen letzteren fehlt allerdings der Verweis auf die milchsäurevergorenen Produkte, die durch die damit verbundene *p*H-Erniedrigung besser haltbar werden. Die Systematik der Gemüse berücksichtigt im übrigen auch die gebräuchlichen französischen und englischen Bezeichnungen. Eine gesonderte und interessante Besprechung erfahren die Kartoffeln und aus diesen hergestellte Erzeugnisse, ferner die Pilze und Pilzdauerwaren. – In ausführlicher Weise und durch eine große Zahl von Abbildungen belegt wird die mikroskopische Identifizierung der meisten in diesem Band behandelten pflanzlichen Lebensmittel (inkl. Pilze) beschrieben. – Die Analytik erfährt je nach Autor eine knappe bis sehr ausführliche Darstellung. Insgesamt wird jedoch ein umfassender Überblick über die wesentlichen und neuesten Methoden geboten. – Von besonderem Interesse sind die jedem Kapitel beigefügten Hinweise für die lebensmittelrechtliche Beurteilung der einzelnen Produkteklassen, die man sich ihrer Bedeutung wegen gerne noch etwas ausführlicher wünschte. Das Handbuch erfährt zudem eine erhebliche Erweiterung durch die zahlreichen Verweise auf weitere einschlägige Fach- und Zeitschriftenliteratur. *E. Baumgartner*

Kosmetologie. Zweck und Aufbau kosmetischer Präparate. Von J. S. Jellinek. 2., vollständig durchgesehene und verbesserte Auflage. 632 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1968. Gebunden DM 48,–. – Gegenüber der ersten Auflage, welche seinerzeit in der *Chimia 14* (1960) 135 eingehend besprochen wurde, hat sich in der Grundkonzeption, abgesehen von einigen wenigen terminologischen Änderungen, nichts Wesentliches geändert. Dagegen erfuhren einzelne Abschnitte zahlreiche wertvolle Ergänzungen, sie wurden auf den heutigen Stand der Kenntnisse gebracht. So ist u. a. der Abschnitt über Hauptverträglichkeit, unter Berücksichtigung neuerer Konservierungsmittel, hauptsächlich der Antioxydantien, aber auch bezüglich der Tenside, wesentlich erweitert worden. Auch fanden in vermehrtem Maße Hinweise auf neuere gesetzliche Verordnungen bezüglich kosmetischer Präparate Aufnahme. Nach wie vor stellt das Werk einen sehr wertvollen Beitrag für die Bearbeitung kosmetologischer Fragen dar. Dabei hat sich der Autor wiederum bewußt auf das Grundsätzliche beschränkt, ohne sich in einem Wust kosmetischer Rezepte zu verlieren, so daß es allen, welche sich mit der Bearbeitung kosmetischer Fragen zu befassen haben, als Grundlage empfohlen werden kann. Dabei muß man sich aber immer bewußt werden, daß die Grenzen zwischen Medizin, Pharmazie, Biologie und eigentlicher Kosmetologie je nach Fragestellung fließend sind und sich recht häufig überlappen. *H. Mühlemann*

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil I. Im Auftrag des Bundesrates bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuch-Kommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. 5., völlig neu bearbeitete Auflage, ca. 500 Seiten. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967. Gelocht in Ordner Fr. 60.–. – Wie wohl die meisten der 56 vorgesehenen Kapitel für den 2. Band des neuen *Schweizerischen Lebensmittelbuches* bereits in Form von sogenannten Entwürfen den amtlichen und andern Laboratorien als Methodensammlungen seit geraumer Zeit zur Verfügung standen, ist die Drucklegung der ersten vier Kapitel insofern von Bedeutung, als damit sowohl die Methoden wie auch die besonderen Anforderungen dieser vier Kapitel für die amtlichen Laboratorien verbindlich und für den Lebensmittelverkehr rechtskräftig werden. – Im Gegensatz zu der gebundenen Form des 1. Bandes erscheint der 2. Band in Form von Ringbüchern. Diese Art der Gestaltung besitzt den unbestrittenen Vorteil, daß einmal die jeweils druckreifen Kapitel ohne Verzögerung erscheinen können und andererseits die Möglichkeit offenbleibt, einzelne Kapitel neu zu überarbeiten, sobald Entwicklungen der Methodik oder neue Aspekte der Anforderungen dies notwendig erscheinen lassen. – Bei den ersten nun vorliegenden Kapiteln handelt es sich um solche, die sich bereits als Entwurf in den amtlichen Laboratorien bewährt haben. Es werden darin die Untersuchungsmethoden für folgende Lebensmittelkategorien beschrieben: Teigwaren, diätetische Lebensmittel, Honig und Kunsthonig, Wein. Bei den Diätetika erfahren zudem folgende Untergruppen eine gesonderte Behandlung: Säuglings- und Kindernährmittel, Malzextrakte, Kraftnährmittel und diätetische Frühstücksgetränke, Lebensmittel für Diabetiker, salzarme Lebensmittel, Salzgemische als Kochsalzersatz. – Die Grundform der Kapiteleinteilung ist sehr übersichtlich und der organische Ablauf vorbildlich. Einzigartig und in ihrer Bedeutung besonders hervorzuheben sind die Richtlinien zur Beurteilung und die Hinweise zur Analyse, die jedes Kapitel einleiten und damit die Bedeutung auch der Methoden ins rechte und interessante Licht rücken. – Die typographische Gestaltung ist gefällig und läßt die Unterteilungen optisch gut hervortreten. Es wäre einzig wünschenswert gewesen, wenn anstelle der aufsatzartigen Methodenbeschreibung eine optisch in die Augen springende Auftrennung in die einzelnen Operationsschritte hätte gewählt werden können. Diese bewährte und übersichtliche Darstellungsform stellt nicht nur eine Erleichterung für den Analytiker dar, sondern erhöht zugleich die Arbeitssicherheit. Es wäre zumindest zu begrüßen, wenn in spätern Kapiteln versuchsweise diese Art der Darstellung gewählt werden könnte. – Der Analytiker wäre ferner dankbar, wenn die Hinweise über die «Angabe der Resultate» und über die «Genauigkeit» der Methode durchwegs mitgeführt werden könnten. Von nicht zu unterschätzender Bedeutung wäre ebenfalls die Angabe des Zeitpunktes, bis zu welchem die Literatur jeweils berücksichtigt wurde. – Beim Vergleich der nun veröffentlichten Methoden mit denjenigen der vorherigen Auflage aus dem Jahre 1937 freut sich der Lebensmittelchemiker, daß weitgehend alle im vergangenen Zeitraum gewonnenen methodischen Fortschritte und Erleichterungen in der neuen Auflage ihren Niederschlag gefunden haben. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, daß eine große Zahl von neuen und eleganten Methoden von den Autoren der Kapitel selbst stammen, wofür ihnen Anerkennung und Dank gebührt. *E. Baumgartner*

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. – Der vorliegende Band enthält vier Kapitel, von denen nur die beiden letzten sich thematisch nahestehen. Im ersten Kapitel (50 Seiten) behandelt S. J. Singer die kovalente Markierung aktiver Zentren. Solche Markierungen sind bei der Erforschung der Wirkungsmechanismen der Fermente von größter Bedeutung, und die Übersicht über die sich hier bietenden Möglichkeiten wird deshalb bei den Enzymchemikern dankbar aufgenommen werden. In Singer wurde ein wirklicher Kenner der Materie als Autor gefunden. Im zweiten Kapitel (165 Seiten) werden von H. A. McKenzie die Milchproteine behandelt. Mit ihm kommt ein Australier zu Worte, was erfreulich ist, da gerade aus Australien und besonders vom Autor selber in den letzten zehn Jahren viele wertvolle Beiträge zum Thema gekommen sind. Die letzte umfassende Behandlung der Milchproteine hat 1954 McMeekin gegeben (in *The Proteins).* Inzwischen ist das weite Gebiet intensiv bearbeitet worden, so daß eine erneute Übersicht wohl gerechtfertigt ist. Besonders eingehend und souverän ist die Gruppe der Caseine behandelt, unter Einschluß der technisch so wichtigen Lab-Einwirkung. Es folgen die Molkenproteine und die wichtigsten Milchenzyme. Die Kapitel über Immunoglobuline und Allergen in der Milch werden besonders die Biochemiker interessieren. Die beiden letzten der vier Abhandlungen richten sich an einen beschränkteren Kreis von Interessenten. Auf 20 Seiten behandeln R. E. Marsh und J. Donahue die Kristallstruktur von Aminosäuren und Peptiden. Schließlich beschreibt H. C. Freeman sehr eingehend auf 166 Seiten Kristallstrukturen von Metall-Peptid-Komplexen. Der Band 22 der *Advances in Protein Chemistry* steht durchaus auf der Höhe seiner Vorgänger. *Hs. Nitschmann*

An Introduction to Co-ordination Chemistry. Von D. P. Graddon. 2nd Edition. International Series of Monographs in Inorganic Chemistry, Vol. 3. VIII + 164 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 48 s 6 d. – Nach einer geschichtlichen Einleitung (Kapitel I, 23 S.) werden in diesem Buch in 6 weiteren Kapiteln die Valenztheorien der Koordinationschemie (II, 30 S.), die Stereochemie (III, 30 S.), Lösungsstabilität der Metallkomplexe (IV, 23 S.), Stabilisierung bestimmter Oxydationsstufen (V, 13 S.), Metallcarbonyle und π-Komplexe (VI, 19 S.) sowie praktische Anwendungen der Komplexchemie (VII, 17 S.) behandelt. Dem Rezensenten scheint es fraglich, ob mit dieser Stoffauswahl ein Uneingeweihter in das Wesen der Koordinationschemie eingeführt werden kann, so daß er zu erkennen vermag, daß diese die ganze Chemie der metallischen

Elemente umfaßt. Insbesondere wird nicht auf die Polynuklearen und die endlosen Gitterverbände eingegangen. – Im Kapitel I werden WERNERS Haupt- und Nebenvalenzen als ionische bzw. kovalente Bindungen interpretiert, während in Wirklichkeit die alte Hauptvalenzzahl mit der heutigen Oxydationsstufe gleichzusetzen ist. WERNERS Verdienst besteht darin, gezeigt zu haben, daß man mit den Begriffen Hauptvalenzzahl und Koordinationszahl sowohl die Zusammensetzung als auch die Struktur sämtlicher Metallverbindungen zu klassifizieren vermag, so daß sein System zur Grundlage der heutigen Nomenklatur werden konnte. Im Kapitel II werden die elektronischen Theorien besprochen (effective atomic number, valency-bond theory, paramagnetism, crystal field theory, Sidgwick-Powell-theory), und am Schluß heißt es (S. 54): "none of these theories alone is satisfactory ..., but one or another, or some combination of them usually provides a deeper insight into experimentally observed facts and coordination chemists make use of whichever approach appears most likely to be successful in the discussion of any particular problem". Diese Situation macht den Begriff Koordination unerläßlich, mit welchem lediglich Beziehungen angedeutet werden, ohne daß man sich in bezug auf die Natur der Bindungen zwischen Zentral- und Ligandatom festzulegen braucht. Das scheint der Autor des vorliegenden Textes aber nicht begriffen zu haben, wenn er den Ausdruck "back coordination" (S. 98, 114, 119) verwendet, anstelle von "back-donation". Das beste ist wohl Kapitel III, wo Interessantes ausgeführt wird über die wechselnde Koordinationsgeometrie von Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} und einiger anderer Zentralatome. Allerdings könnte ein Uneingeweihter dabei den Eindruck erhalten, daß die Koordinationszahl ganz beliebige Werte annehmen könne und keinerlei Regelmäßigkeit existiere. Das Kapitel IV kann nur einen ganz oberflächlichen Eindruck von der sogenannten messenden Komplexchemie vermitteln, während es andererseits nicht nötig wäre, den Beziehungen zwischen Koordination und Oxydationsstufe ein ganzes Kapitel zu widmen (Kapitel V). Auch Kapitel VI ist lediglich eine skizzenhafte Beschreibung eines heute besonders wichtigen und großen Gebietes. Im Kapitel VII werden vor allem analytische Anwendungen der Komplexchemie erwähnt, und es wird kurz auf die biologische Bedeutung der Koordination von Metallen (Porphyrine, Vitamin B_{12}) eingegangen. – Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet. *G. Schwarzenbach*

Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution. Von W. BRÜGEL. Band 1: *Die spektralen Kernresonanzparameter von Verbindungen mit analysiertem Spektrum.* XVIII + 235 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1968. Komplett in Kunststoffordner DM 140,–. – Dieses Werk schließt sich an eine Reihe von kürzlich erschienenen Büchern an, die sich als Ziel gesetzt haben, die publizierten Kernresonanzparameter organischer Verbindungen zusammenzufassen. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es ausschließlich Daten von mathematisch analysierten Spektren enthält und sämtliche dem Autor bekannten diesbezüglichen Arbeiten (über 500 Literaturstellen, über 2500 Verbindungen) umfaßt. Die nach chemischem Grundkörper erfolgte übersichtliche Ordnung ermöglicht einen sehr schnellen Zugriff zur gesuchten Information. Die Tabellen enthalten die Strukturformel der Verbindungen, die Aufnahmebedingungen der Spektren (Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur, falls sie außerhalb des normalen Bereiches von 20 bis 40 °C liegt), die Literaturstellen sowie die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. In sämtlichen Fällen, in denen es möglich war, sind die chemischen Verschiebungen in δ (p.p.m.) bezüglich gelöstem Tetramethylsilan angegeben worden. In manchen Fällen enthalten die Tabellen auch die C^{13}—H-Kopplungskonstanten. Der zweite Teil des vorliegenden Werkes enthält für eine kleinere Anzahl Verbindungen (etwa 10%) die Kernresonanzparameter von anderen Kernen als Protonen, wie z.B. Fluor, Phosphor, Bor usw. Dem Autor, der selbst eine langjährige Erfahrung in der praktischen Kernresonanzspektroskopie besitzt, ist es gelungen, eine für jedes Kernresonanzlaboratorium unbedingt empfehlenswerte Tabellensammlung zu erstellen. *E. Pretsch*

Film-Forming-Compositions, Part 1. Herausgegeben von R.R. MYERS und J.S. LONG. *Treatise on Coatings*, Vol. 1. XX + 564 Seiten. Verlag Dekker, New York 1967. Gebunden $ 35.–, Subskriptionspreis $ 28.–. – Dr. R.R. MYERS, Direktor des Paint Research Institute der Kent-State University, Kent (Ohio, USA), und sein Amtsvorgänger Dr. J.S. LONG, heute an der University of Southern Mississippi, Hattiesburg (USA), tätig, haben die Riesenaufgabe unternommen, ein 12bändiges Werk *Treatise on Coatings* herauszugeben. Sie treten damit die Nachfolge an von J.J. MATTIELLO, der vor mehr als 25 Jahren das weltbekannte 5bändige Werk *Treatise on Raw and Finished Materials of the Paint-Industry* erscheinen ließ. – Im soeben herausgekommenen 1. Band, 1. Teil haben die Herausgeber die Lieferanten der Rohstoffe für die «Film-Forming-Compositions» zu Worte kommen lassen. Sie gehen dabei von der Tatsache aus, daß bei diesen Rohstoff-Fabrikanten eine Unmenge von Informationsmaterial aufgestapelt ist. – Die Anordnung der Beiträge erfolgt nicht nach einem wissenschaftlichen Prinzip, sondern rein alphabetisch. Die Beiträge selbst zeigen die bunte Mannigfaltigkeit, wie sie bei der Zusammenstellung freier Autorenbeiträge entsteht. So weist der den Polyurethanharzen gewidmete, 77 Seiten umfassende Beitrag 34 Seiten mit chemischen Strukturformeln auf, wogegen der Beitrag über Polyäther- und Polyester-Harze bei 40 Seiten Umfang nur 3 Seiten aufweist, auf welchen einige wenige Strukturformeln aufgeführt sind. Und sicher würde doch ein die Polyesterharze bearbeitender Chemiker eine ähnlich eingehende Behandlung wie die der Urethanharze begrüßt haben. Oder in den Abschnitten Chlorkautschuke, Polyurethane werden Richtrezepte für Fertigprodukte angegeben, im Abschnitt Polyester aber nicht. – Im Vergleich zur *enormen Reichhaltigkeit* des gebotenen Stoffes ist das Sachverzeichnis (subject index) sehr kurz ausgefallen. Sucht man z.B. etwas über wasserlösliche Harze zu erfahren, so wird man nur auf die wasserlöslichen Acrylharze verwiesen, andere wasserlösliche Harze werden nicht angegeben, z.B. Polyvinylalkohol auch nicht, trotzdem Polyvinylverbindungen behandelt werden. – Daß fast ausschließlich nur Literatur aus dem englischen Sprachgebiet angeführt wird, ist verständlich, doch wäre der Zuzug auch anderer Literatur sicher begrüßt worden. – Hinsichtlich der Gesamtkonzeption des Werkes schweigen sich die Herausgeber über den voraussichtlichen Inhalt der andern 11 Bände noch aus. – Alles in allem ist der erste Band des 12bändigen Werkes weniger ein Nachschlagewerk für rasche Orientierung als vielmehr eine *Fundgrube überreichen Materials für die Praxis.* Man muß aber aus eigener Erfahrung wissen, wo man die gesuchte Information aufzuspüren hat. Mit Spannung erwartet man die weiteren Bände, die sicher mit noch mehr Begeisterung aufgenommen werden, wenn die Herausgeber so rasch wie möglich ein umfassendes Nachschlageverzeichnis hinsichtlich aller angeführten technologischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der «Film-Forming-Materials» folgen lassen würden. *K.M. Oesterle*

Chemical Process Development. Von D.G. JORDAN. Part I: XXIV + 404 Seiten. Part II: XXVI + Seiten 405–1006. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden jeder Band 255 s. – In diesem zweibändigen Werk befaßt sich der Autor mit folgenden Fragen: Welches sind die Forschungsprojekte, die unter gegebenen Verhältnissen am meisten Aussicht auf Erfolg haben? Wie werden die damit verbundenen Probleme am besten angegangen und gelöst? Wenn die Lösung im Laboratoriumsmaßstab vorliegt, wie können dann die gewonnenen Erkenntnisse auf den Bau und Betrieb einer Produktionsanlage übertragen werden? – Es soll gezeigt werden, wie mit Hilfe der vorhandenen Literaturangaben und sorgfältig geplanter Experimente die für die Prozeßentwicklung notwendigen Daten gefunden werden können. Da das Ziel aber etwas zu weit gesteckt ist, lassen sich aus Platzgründen viele wichtige Fragen nur andeuten oder oberflächlich behandeln. Meist ist in diesen Fällen jedoch auf die einschlägige Originalliteratur für ein vertieftes Studium hingewiesen. – Im Band I ist das erste Kapitel den ökonomischen und organisatorischen Problemen der Leitung der Forschung und Entwicklung in einem chemischen Industriebetrieb gewidmet. In Kapitel 2 und 3 werden die Verweilzeitverteilung in verschiedenen Reaktortypen sowie die im Rührkessel grundsätzlich durchführbaren Einheitsoperationen besprochen. Mit den Problemen der chemischen Reaktionstechnik (wie Einfluß der Rückmischung im Reaktor auf Umsatz und Ausbeute bei komplexen Reaktionen, Stoff- und Wärmeaustausch in verschiedenen Reaktortypen usw.) befaßt sich Kapitel 4. Im folgenden Abschnitt 5 werden die Dampf-Flüssigkeit-Phasengleichgewichte behandelt. An Beispielen wird die Berechnung der Gleichgewichte, die Kontrolle auf thermodynamische Konsistenz sowie die Anwendung der Beziehungen von GIBBS-DUHEM, MARGULES, VAN LAAR usw. demonstriert. Im Band II sollen dem Leser die wichtigsten Anwendungsbereiche einiger Trennoperationen bei der Prozeßentwicklung näher gebracht werden. In Kapitel 6 wird die Bedeutung einer richtigen Auslegung der Destillationskolonnen im Versuchsbetrieb erläutert, während sich das folgende Kapitel mit den verschiedenen Typen von Absorptionsapparaturen für das Auswaschen eines löslichen Gases beschäftigt. Viel Raum ist im Kapitel 8 der Flüssig-Flüssig-Extraktion gewidmet. Die entsprechenden Phasengleichgewichte, die Wahl der richtigen Lösungsmittelpaare, die verschiedenen Extraktionsapparaturen sowie deren Dimensionierung wird ausführlich beschrieben. Die folgenden vier Kapitel befassen sich mit der Kristallisation, der Filtration, der Zentrifugation und dem Trocknen von Feststoffen. Im Schlußkapitel werden einige

Literaturzitate über die Messung der physikalischen Eigenschaften von reinen Stoffen und Gemischen angeführt. – Das Werk wendet sich in erster Linie an den in der Industrie tätigen Chemie-Ingenieur; als Lehrbuch für Studenten ist es weniger geeignet, da der Zusammenhang zwischen den theoretischen Grundlagen und den für die Prozeßentwicklung brauchbaren Arbeitshypothesen zu wenig systematisch dargestellt ist. Dafür wird manche rein empirische Methode beschrieben, wie sie in der Praxis oft angewandt wird. Bei der Auswahl der über 750 Literaturzitate hat sich der Autor fast ausschließlich auf die im englischen Sprachgebiet erscheinenden Publikationen gestützt. *W. H. Richarz*

Grundzüge der Radio- und Reaktorchemie. Von F. HECHT. X + 425 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968. Paperback DM 25,–. – Ähnlich wie die meisten der recht zahlreichen Einführungsbücher in die Radiochemie erarbeitet der vorliegende Band zuerst die Grundlagen dieses Gebietes (Atombau, Radioaktivität, Kernreaktionen und Strahlenmeßverfahren). In einem erfreulich ausführlichen Kapitel werden dann die radiochemischen Arbeitsmethoden behandelt, wobei als Beispiele vielleicht zu weitgehend eigene Arbeiten des Verfassers berücksichtig wurden. Im Abschnitt über γ-Spektrometrie desselben Kapitels wird die Anwendung von Halbleiterdetektoren, die heute bereits eine sehr große Bedeutung besitzen, vermißt; zudem lassen sich mit modernen Vielkanalanalysatoren wesentlich bessere γ-Spektren erzeugen als die abgebildeten. Die Behandlung der Kernreaktoren hätte im Rahmen dieses Buches weiter beschränkt werden können, was besonders für die Beschreibung einzelner spezieller Reaktortypen gelten mag; dagegen werden einige Hauptprobleme der Reaktorchemie, wie Reprocessing und Abfallbeseitigung, etwas zu oberflächlich beschrieben. Sehr stark zusammengefaßt sind auch die Kapitel über die Anwendung von Radionukliden in Technik und Medizin und über die Chemie der heißen Atome. Trotz der erwähnten kleinen Mängel kann das in leicht verständlichem Stil geschriebene Buch als Einführung in die Radio- und Reaktorchemie empfohlen werden. *H. R. von Gunten*

Chemie. Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen. Verfaßt von einem Autorenkollektiv. 6., durchgesehene Auflage. 505 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 13,80. – Das Buch *Chemie*, ein Lehrbuch, welches das Gesamtgebiet der Chemie darstellt, wurde in erster Linie für den Unterricht an Ingenieur- und Fachschulen konzipiert. Es erschien 1962 zum erstenmal und liegt jetzt bereits in der 6. Auflage vor. – Ebenso wie in anderen Büchern von ähnlichem Umfang und ähnlicher Zielsetzung werden die theoretischen Abschnitte (Atombau, Bindungslehre, energetische Verhältnisse, Massenwirkungsgesetz usw.) an den Anfang gestellt. Anschließend werden der Reihe nach die Gruppen der Nichtmetalle und der Metalle abgehandelt, wobei naturgemäß technologische Anwendungen stark im Vordergrund stehen. Die organische Chemie umfaßt das letzte Viertel des Buches. – Die Darstellung ist im allgemeinen klar und übersichtlich. Mit Ausnahme der meistenteils verwendeten ARRHENIUS-Terminologie für Säuren und Basen sind auch die theoretischen Abschnitte recht gut gelungen. Es ist eigentlich nicht verständlich, warum in Büchern dieser Art immer noch auf die viel allgemeiner anwendbaren BRÖNSTED-Begriffe verzichtet wird (der Name BRÖNSTED fehlt auch im Sachverzeichnis!). Die veraltete Darstellung der Säure/Base-Vorgänge führt dann auf Feststellungen wie die, daß NH_4OH als Base betrachtet wird, die im Wasser dissoziiert oder daß die Hydrolyse von Zinkchlorid gemäß der Gleichung $ZnCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,HCl$ vor sich gehe. – Die organische Chemie ist leider etwas zu knapp dargestellt. Wohl werden auch hier technologische Prozesse relativ ausführlich behandelt, aber man möchte sich wünschen, daß die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Struktur, die Reaktionsabläufe, daß auch moderne analytische Methoden etwas ausführlicher diskutiert würden. So fehlt auch ein Hinweis auf die optische Aktivität. – Dem Rezensenten sei schließlich noch eine persönliche Bemerkung gestattet: In ein wissenschaftliches Werk gehören keine politischen Seitenhiebe! *H. R. Christen*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Strahlenschutzpraxis, Teil III: *Umgang mit Strahlern.* Von M. OBERHOFER. Thiemig-Taschenbücher, Band 14. XXIV + 296 Seiten. Verlag Thiemig, München 1968. Kartoniert DM 19,80.

Peptides and Proteins. Von D. T. ELMORE. XII + 154 Seiten. Cambridge University Press, Cambridge 1968. Broschiert 15 s, gebunden 35 s.

Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry. Von D. A. JOHNSON. VIII + 224 Seiten. Cambridge University Press, Cambridge 1968. Broschiert 18 s, gebunden 45 s.

Einführung in die Koordinationschemie. Von W. SCHNEIDER. VIII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 26,–.

Advances in Photochemistry, Vol. 5. Von W. A. NOYES, G. S. HAMMOND und J. N. PITTS. X + 400 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s.

Atomic Absorption Spectroscopy. Von W. SLAVIN. XVIII + 307 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 125 s.

Treatise on Collagen, Vol. I: *Chemistry of Collagen.* Herausgegeben von G. N. RAMACHANDRAN. XIV + 556 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 126 s.

Concepts in Catalysis. Von E. K. RIDEAL. VIII + 194 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 50 s.

The Stereochemistry of Macromolecules, Vol. 3. Von A. D. KETLEY. XIV + 460 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 21.75.

Kinetics in Analytical Chemistry. Von H. B. MARK jr., G. A. RECHNITZ und R. A. GREINKE. Chemical Analysis, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF, Vol. 24. XII + 339 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s.

Progress in Gas Chromatography. Von J. H. PURNELL. Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 6. X + 392 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 140 s.

Carbonium Ions, Vol. I: *General Aspects and Methods of Investigation.* Von G. A. OLAH und P. R. SCHLEYER. XII + 462 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 178 s.

Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1}. A Collection of Spectra, Interpretation and Bibliography. Von F. F. BENTLEY, L. D. SMITHSON und ADELE L. ROZEK. XII + 779 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 325 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Migafar L* ist ein sehr wirksames nichtionogenes Weichgriffmittel für die Ausrüstung von Cellulosefasern sowie von Mischungen aus Synthese- und Cellulosefasern. Das Produkt hat sich als Griffkomponente und zur Verbesserung der Scheuer- und Weiterreißfestigkeit in Kombination mit Kunstharzappreturen bewährt. Hervorzuheben ist der geschmeidige Weichgriff und die Verbesserung der textilmechanischen Eigenschaften der ausgerüsteten Textilien sowie die gute Verträglichkeit mit den in der Textilveredlung üblichen Säuren, Alkalien und Chemikalien. Zum Ansetzen der Foulardflotten ist die handliche, dünnflüssige Aufmachung und die unbeschränkte Mischbarkeit mit Wasser von Interesse.

®*Unitex* SNB, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer, auf Cellulosefasern gut egalisierender optischer Aufheller für die Waschmittelindustrie. Aufgrund seiner sehr guten Kaltwasserlöslichkeit und Hartwasserbeständigkeit eignet sich das Produkt für die Verwendung in Einweich-, Wasch- und Spülmitteln. Uvitex SNB ergibt auf Cellulosefasern im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C gute, leicht blaustichige Weißeffekte. Wegen seiner relativ geringen Substantivität und der guten Egalisiereigenschaften ist der Aufheller auch dann von Interesse, wenn eine Wasch- oder Spülflotte mehrmals verwendet wird.

® = Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 10 1968 Pag. 385–408

Problèmes théoriques d'interaction σ-π en chimie organique*

Par G. BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences, rue Pierre-et-Marie-Curie 13, Paris 5e

Summary

Theoretical problems of σ-π interaction in organic chemistry

The theoretical meaning of the σ-π interaction in organic molecules is analyzed in terms of the various approximations included in the methods of Quantum Chemistry. The following points are clarified by actual examples: the effect of the atomic orbital basis on the electronic structure predicted by the LCAO-MO method, the part of σ-π interaction taken into account by the SCF independent particle model, the limits of conventional methods for describing a many-electron system.

Hiérarchie des méthodes de la chimie quantique

Pour connaître la structure électronique d'un atome ou d'une molécule, il suffit en principe de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER relative aux N électrons du système considéré :

$$\boldsymbol{H}\Psi = E\Psi.$$

Les niveaux d'énergie électronique E sont les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien $\boldsymbol{H}$ qu'on utilise en mécanique quantique pour décrire le mouvement des électrons autour des noyaux supposés fixes, et les fonctions d'onde Ψ sont les fonctions propres correspondantes. Par définition, les fonctions Ψ sont des fonctions multiélectroniques contenant comme variables les coordonnées d'espace et de spin $xyz\sigma$ de tous les électrons ; de même, les valeurs propres E donnent les niveaux d'énergie stationnaire du système d'électrons tout entier. Du point de vue mathématique, l'équation de SCHRÖDINGER est un système d'équations aux dérivées partielles du second ordre portant sur l'ensemble des variables électroniques ; il s'agit donc d'un problème à N corps qu'il est impossible de résoudre exactement dans le cas général.

Au lieu de chercher à déterminer directement les fonctions d'onde électroniques, on peut toujours supposer que les solutions Ψ de l'équation aux valeurs propres sont développées en série par rapport à une base de fonctions Φ_k déterminées à l'avance. Les fonctions Φ_k font intervenir les mêmes variables que la fonction Ψ cherchée et doivent vérifier des conditions aux limites compatibles avec celles imposées à Ψ par la nature physique du problème ; elles en fourniront une représentation exacte si elles forment une base complète pour le développement des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER. On prend habituellement comme fonctions Φ_k des produits antisymétrisés de fonctions d'onde monoélectroniques ψ dépendant des coordonnées d'espace et de spin d'un seul électron, qu'on appelle *spin-orbitales :*

$$\Phi_k(x_1y_1z_1\sigma_1 \dots x_Ny_Nz_N\sigma_N) = \boldsymbol{A}\,\psi_{1k}(x_1y_1z_1\sigma_1) \dots \psi_{Nk}(x_Ny_Nz_N\sigma_N).$$

Comme chaque électron se trouve affecté à une spin-orbitale déterminée dans un simple produit de spin-orbitales, on introduit un opérateur d'antisymétrisation $\boldsymbol{A}$ qui rétablit l'indiscernabilité des électrons en les permutant entre les spin-orbitales de toutes les façons possibles.

Les méthodes de la chimie quantique sont des méthodes d'approximation qui remplacent la base infinie de fonctions nécessaire au développement exact des fonctions d'onde par un développement limité se prêtant au calcul numérique. Il est commode de choisir comme fonctions de base Φ_k des fonctions auxquelles on peut faire correspondre une configuration électronique déterminée, c'est-à-dire d'affecter les électrons du système à des orbitales particulières en se basant sur des critères plus physiques que mathématiques. Ainsi l'atome de béryllium sera représenté par une configuration «fondamentale» de la forme $1s^2\,2s^2$ et un certain nombre de configurations «excitées» $1s^2\,2p^2$, $1s^2\,3s^2$ etc... La fonction d'onde Ψ peut alors être considérée comme un mélange de configurations au sens spectroscopique du mot, d'où le nom de *méthode d'interaction de configuration.* Etant donné un développement limité de la forme

$$\Psi = \sum_{k=1}^{w} d_k \Phi_k$$

où les Φ_k sont connus, on est ramené à un problème de variation portant sur les coefficients d_k : l'énergie attribuée au système :

$$E = \frac{\sum_{k,l} d_k^* d_l \int \Phi_k^* \boldsymbol{H} \Phi_l \, d\tau}{\sum_{k,l} d_k^* d_l \int \Phi_k^* \Phi_l \, d\tau}$$

* Présenté en février 1968 aux Sociétés de Chimie de Fribourg et de Zurich (Suisse).

sera stationnaire si l'on prend comme coefficients d_k les composantes de l'un des n vecteurs propres de la matrice H d'éléments

$$H_{kl} = \int \Phi_k^* H \Phi_l \, d\tau.$$

La plus petite valeur propre de H donne l'énergie E_0 de l'état fondamental du système. Dans cette méthode, le mélange des configurations traduit d'une façon plus ou moins complète l'aspect «*système à N corps*» des atomes ou des molécules.

Pour pouvoir effectuer réellement les calculs, on doit se limiter à un nombre de configurations w relativement restreint, ce qui oblige à choisir soigneusement les spin-orbitales ψ constituant les configurations Φ_k. Souvent même, on se borne à une configuration Φ_0, laquelle doit alors représenter une approximation raisonnable de l'état du système. Dans ce dernier cas, l'étude du système d'électrons est ramenée à celle d'un «*modèle à particules indépendantes*». Si l'on emploie la méthode de variation pour déterminer les N spin-orbitales contenues dans Φ_0 c'est-à-dire si l'on cherche les fonctions ψ qui rendent minimum l'expression

$$E_0 = \frac{\int \Phi_0^* H \Phi_0 \, d\tau}{\int \Phi_0^* \Phi_0 \, d\tau}$$

on obtient à la place de l'équation de SCHRÖDINGER initiale une équation de SCHRÖDINGER monoélectronique mettant un jeu un hamiltonien effectif H_{eff}:

$$H_{\text{eff}}(x,y,z) \; \psi_i(x,y,z,\sigma) = e_i \, \psi_i(x,y,z,\sigma).$$

L'opérateur H_{eff} décrit le mouvement d'un électron isolé qui serait soumis d'une part à l'attraction des noyaux et d'autre part à un potentiel électrique moyen comprenant des termes de répulsion coulombienne et d'échange avec les autres électrons du système; les N premières fonctions propres ψ_i de H_{eff} sont les spin-orbitales cherchées. C'est ce qu'on appelle la méthode de HARTREE-FOCK ou *méthode du champ self-consistant*[1]. En faisant la somme de tous les opérateurs monoélectroniques H_{eff}, on trouve comme hamiltonien approché du système une expression qui a la forme caractéristique des modèles à particules indépendantes:

$$H \simeq \sum_{\nu=1}^{N} H_{\text{eff}}(x_\nu, y_\nu, z_\nu).$$

Cette approximation est à l'origine de la notion de niveaux d'énergie individuels pour les électrons: bien qu'ils jouent tous le même rôle dans la fonction d'onde antisymétrisée Φ_0, on peut considérer que l'électron affecté formellement à la spin-orbitale ψ_i possède une énergie orbitale donnée par la valeur propre correspondante e_i. L'interprétation des résultats expérimentaux en fonction de telles caractéristiques individuelles implique nécessairement qu'on se place dans le cadre du modèle à particules indépendantes, car les seules mesures qu'on sache faire sur un atome ou une molécule concernent le système d'électrons tout entier.

Sauf dans le cas des atomes, il n'est pas possible de résoudre exactement l'équation de SCHRÖDINGER effective qui donne les niveaux d'énergie individuels des électrons d'un système. On introduit une nouvelle approximation sur la forme des spin-orbitales elles-mêmes: de la même façon que les solutions Ψ de l'équation d'onde primitive ont été représentées par une suite limitée de fonctions déterminées Φ_k, les solutions ψ de l'équation d'onde monoélectronique sont développées en série par rapport à une base limitée de spin-orbitales atomiques χ de forme algébrique connue; on pose

$$\psi_i(x,y,z,\sigma) = \sum_{p=1}^{m} c_{pi} \, \chi_p(x,y,z) \, s(\sigma),$$

où les χ_p sont des orbitales atomiques centrées en général sur les différents noyaux de la molécule et $s(\sigma)$ une fonction de spin du type $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$ selon que le spin S_z de l'électron décrit par ψ_i est $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Cette approximation dite «LCAO» constitue l'essentiel de la *méthode des orbitales moléculaires*[2]; elle permet de remplacer l'équation de SCHRÖDINGER effective par un système d'équations linéaires et homogènes:

$$\sum_{q=1}^{m} c_{qi}(H_{pq} - S_{pq} \, e_i) = 0 \quad (p = 1,2,\ldots m),$$

qui donne à la fois les coefficients c_{pi} des orbitales moléculaires ψ_i et les niveaux d'énergie correspondants e_i; les quantités H_{pq} sont les éléments de matrice de l'opérateur H_{eff} par rapport aux fonctions de base χ et les S_{pq} sont des intégrales de recouvrement:

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \, H_{\text{eff}} \, \chi_q \, dv, \quad S_{pq} = \int \chi_p^* \, \chi_q \, dv.$$

L'emploi des techniques de champ *self-consistant* pour le calcul des orbitales moléculaires[3] est devenu classique aujourd'hui.

Les bases d'orbitales atomiques sont habituellement limitées aux orbitales qui sont effectivement occupées dans la configuration fondamentale de l'atome, par exemple l'orbitale $1s$ de l'hydrogène ou les orbitales $1s\ 2s\ 2p$ du carbone. La forme algébrique qu'on attribue à ces orbitales est très variée: fonctions exponentielles du type hydrogenoïde en $r^n e^{-\zeta r}$, dites orbitales de SLATER; somme de deux (ou plusieurs) fonctions exponentielles, dites orbitales à double (ou multiple) zêta; fonctions exponentielles en $r^n e^{-\alpha r^2}$, dites orbitales gaussiennes etc... Pour une fonction d'onde totale du type Φ_0, une base

[1] Voir D.R. HARTREE, *The Calculation of Atomic Structures*, Wiley Ed., New-York 1957.

[2] Voir R.S. MULLIKEN, *J. Chim. Physique 46* (1949) 497.

[3] C.C.J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Physics 23* (1951) 69, *32* (1960) 179.

d'orbitales atomiques limitée donne une valeur de l'énergie E_0 supérieure à celle que fourniraient les solutions exactes ψ de l'équation de SCHRÖDINGER monoélectronique. Mais rien n'empêche d'étendre la base en y introduisant des orbitales «excitées» comme les fonctions $2p$ de l'hydrogène ou les fonctions $3d$ du carbone. Ces orbitales, qu'on appelle souvent *orbitales de polarisation*, n'ont pas d'autre but que d'améliorer la forme des fonctions d'onde approchées choisies ; elles permettent en particulier de se rapprocher de l'énergie du meilleur modèle à particules indépendantes possible : la limite HARTREE-FOCK.

Dans le cas d'une molécule assez grosse, on est forcé de simplifier encore le problème en considérant un système d'électrons réduit aux électrons de valence des différents atomes, ou même à une catégorie d'électrons de valence qu'on juge intéressante du point de vue physico-chimique. Ainsi, on étudiera la structure électronique d'un composé non saturé en tenant compte des électrons qui font formellement partie d'un système de liaisons conjuguées ou d'un noyau aromatique, *les électrons* π, et en laissant de côté les électrons engagés dans les liaisons du squelette moléculaire, c'est-à-dire *les électrons* σ. Les électrons non considérés dans le calcul : électrons des couches atomiques internes dans le cas d'un traitement incluant tous les électrons de valence, électrons internes et électrons σ dans le cas d'un problème d'électrons π, n'apparaissent explicitement ni dans les équations à résoudre, ni dans les fonctions d'onde à trouver ; mais ils interviennent dans la détermination du potentiel effectif auquel sont soumis les électrons étudiés, car ils diminuent par une sorte d'effet d'écran la force d'attraction des charges nucléaires. On est donc obligé de faire des hypothèses précises sur la répartition de ces électrons entre les différents noyaux ; pour cela, on se base en général sur la configuration électronique admise pour les atomes séparés dans l'état de valence approprié à chaque molécule (par exemple $1s^2\,2s\,2p_x\,2p_y\,2p_z$ pour le carbone et non $1s^2\,2s^2\,2p^2$).

Toutes les hypothèses qui sont contenues dans la suite des approximations communément faites en chimie quantique, doivent être examinées quand on veut analyser la signification physique réelle des propriétés attribuées aux électrons π des molécules non saturées. L'étude de ces composés comme des systèmes d'électrons π pose le problème fondamental de la *séparation* σ-π. Dans l'absolu, on peut en contester la validité ; mais étant donnée la réussite de telles descriptions, il est légitime de chercher à en préciser les limites. L'aspect théorique des problèmes posés par l'imbrication évidente des électrons σ et π a été souvent discuté ces dernières années[4] ; du point de vue chimique, il est peut-être plus instructif d'étudier les modalités de l'interaction σ-π sur des exemples précis, qu'on voudrait simples et probants.

Aucune allusion n'a été faite dans ce qui précède à *la méthode de la mésomérie*. Considérée comme instrument de calcul, la méthode de la mésomérie ou méthode des liaisons de valence ne se distingue pas de l'interaction de configuration. On démontre en effet que les fonctions d'onde représentant l'ensemble des formules mésomères ou l'ensemble des configurations obtenues à partir d'une base d'orbitales atomiques donnée se déduisent les unes des autres par une transformation linéaire unitaire ; il en résulte que les énergies des états stationnaires prévus par les deux méthodes sont les mêmes, pourvu qu'on tienne compte dans la première de toutes les formules possibles (y compris les formules ioniques) et dans la seconde de toutes les configurations possibles. Cette identité foncière, bien connue dans le cas du problème à deux électrons et deux orbitales (liaison σ de la molécule d'hydrogène, liaison π de l'éthylène) s'étend à un nombre quelconque d'électrons et d'orbitales de base[5].

Quelques problèmes d'interaction σ-π

Actuellement, il est possible de calculer par la méthode du champ *self-consistant* la structure électronique complète de molécules organiques comptant une douzaine d'atomes, y compris les hydrogènes. Cela exige l'emploi d'un grand ordinateur pendant plusieurs heures. La partie la plus longue et la plus difficile du programme est l'évaluation des intégrales atomiques contenues dans les éléments de matrice H_{pq}. Le choix de fonctions gaussiennes comme orbitales de base facilite beaucoup le travail de programmation nécessaire[6], d'où leur emploi très fréquent. A valeur égale, les bases d'orbitales gaussiennes comprennent un plus grand nombre de fonctions que celles d'orbitales de SLATER ; il en résulte que les configurations excitées possibles sont beaucoup plus nombreuses et moins faciles à incorporer dans un développement limité de fonctions d'onde configurationnelles Φ_k. C'est la raison pour laquelle on préfère prendre dans les calculs d'interaction de configuration des bases de SLATER *minimales* comprenant une seule fonction exponentielle par sous-couche atomique occupée (une fonction $1s$ ou $2s$ et 3 fonctions p pour le carbone).

Les points que nous voudrions maintenant discuter sur des exemples intéressant la chimie organique sont : le rôle de la base d'orbitales atomiques dans le calcul des caractéristiques électroniques par la méthode des orbitales moléculaires ; l'interaction σ-π contenue dans la théorie du champ *self-consistant*, c'est-à-dire l'influence de la répartition des électrons σ sur celle des électrons π et vice-versa ; les limites de la méthode des orbitales moléculaires elle-même en tant que modèle à particules indépendantes.

[4] P.G.LYKOS et R.G.PARR, *J. Chem. Physics 24* (1956) 1166. P.G. LYKOS, *Advances Quant. Chem. 1* (1964) 171. W.KUTZELNIGG, G. DEL RE et G.BERTHIER, *Fortschr. Chem. Forsch.* (à paraître).

[5] M.SENDER et G.BERTHIER, *J. Chim. Physique 56* (1959) 946.

[6] E.CLEMENTI et D.R.DAVIS, *J. Comp. Physics 1* (1966) 223.

Tableau I. Energie et charges du radical méthyle

Base d'orbitales	{ carbone / hydrogène	6s, 4p / 3s	6s, 4p / 3s, 1p	6s, 4p, 2d / 3s	6s, 4p, 2d / 3s, 1p
$\alpha = 0°$	E_T*	−39,55288	−39,56348	−39,56761	−39,57148
	q_C	6,479	6,266	6,723	6,447
	q_H	0,840	0,905	0,759	0,851
$\alpha = 4°$	E_T	−39,55275	−39,56353	−39,56747	−39,57145
$\alpha = 8°$	E_T	−39,55213	−39,56341	−39,56686	−39,57111
$\alpha = 15°$	E_T	−39,54808			−39,56778
	q_C	6,437			6,419
	q_H	0,854			0,860
Constante de force ν_2**		0,175			0,014

* E_T énergie totale (électrons + noyaux) en unités atomiques; q_C et q_H populations atomiques globales

** Constante de force ν_2: $r_{CH}^2 \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2}\right]_{\alpha=0}$ en mdyn/Å

1. Rôle de la base d'orbitales atomiques : exemple du méthyle

Le radical méthyle $CH_3^{\cdot}$ et ses ions positif et négatif CH_3^+ et CH_3^- sont des exemples typiques de radicaux libres ou ions carbonés ; ils sont suffisamment simples pour qu'il soit possible d'y étudier l'effet des bases[7]. Pour cela, les orbitales moléculaires du système d'électrons tout entier (7,6 ou 8) ont été représentées par des combinaisons linéaires plus ou moins grandes de fonctions gaussiennes du type *s*, *p* et *d*. Différentes conformations, définies par l'angle de déformation α qui résulte du mouvement de vibration ν_2 du carbone C hors du plan $H_1\ H_2\ H_3$ à distance C—H constante (1.079 Å), ont été calculées.

Pour le radical libre $CH_3^{\cdot}$, la conformation d'énergie la plus basse prévue par la théorie du champ *self-consistant* correspond à un arrangement plan des quatre atomes, aussi bien avec une base réduite à des orbitales *s* et *p* sur le carbone et *s* sur les hydrogènes qu'avec une base comprenant des orbitales de polarisation *d* sur le carbone et *p* sur les hydrogènes ; dans les mêmes conditions, l'ion CH_3^+ est trouvé plan et l'ion CH_3^- pyramidal avec un angle α supérieur à 15°. Les orbitales de polarsiation *p* et *d* provoquent un abaissement de l'énergie totale E_{SCF} de 0,02 u.a. environ (12 kcal/mol); on peut présumer que la meilleure valeur obtenue pour l'énergie se trouve à mi-chemin de la limite HARTREE-FOCK. L'analyse du spectre infra-rouge du méthyle à basse température[8] montre que le radical $CH_3^{\cdot}$ possède effectivement une conformation plane. La méthode des orbitales moléculaires semble donc capable de rendre compte des faits expérimentaux, sans que la nature de la base employée joue un rôle essentiel. Toutefois, l'introduction d'orbitales de polarisation 2*p* sur les hydrogènes seulement conduit à une conformation légèrement pliée, qui n'est pas confirmée par l'expérience ; ce résultat est dû à l'emploi d'une base d'orbitales déséquilibrée, sans doute moins bonne que la base réduite malgré une énergie apparemment meilleure.

La structure électronique, à en juger par la répartition des électrons entre les atomes (populations atomiques), ne dépend pas beaucoup de l'étendue de la base, pourvu que celle-ci reste homogène en ce qui concerne les orbitales de polarisation. L'addition d'un électron dans l'orbitale $2p\pi$ vide de l'ion CH_3^+ pour donner le radical neutre $CH_3^{\cdot}$, puis de deux électrons appariés pour donner l'ion CH_3^- se traduit par une diminution progressive du transfert de charge σ de l'hydrogène vers le carbone. Ceci est un exemple typique d'interaction σ-π, telle qu'elle apparait dans un modèle à particules indépendantes sous l'effet des termes de répulsion coulombienne σ-π figurant dans le potentiel effectif moyen.

Tableau II. Structure électronique comparée du radical méthyle et de ses ions

		CH_3^+	$CH_3^{\cdot}$	CH_3^-
$\alpha = 0°$	E_T	−39,24592	−39,57148	−39,50352
	q_C	5,910	6,447	7,093
	q_H	0,697	0,851	0,969
$\alpha = 4°$	E_T	−39,24381	−39,57145	−39,50415
$\alpha = 8°$	E_T	−39,23747	−39,57111	−39,50589
$\alpha = 15°$	E_T	−39,21610	−39,56778	−39,51009
	q_C	5,926	6,419	7,038
	q_H	0,691	0,860	0,987

La constante de force du mouvement de vibration hors du plan du carbone est beaucoup plus sensible à la nature de la base d'orbitales. Alors que la fonction d'onde la plus simple fournissait une constante de force en assez bon accord avec la valeur déterminée récemment (0,253 m dyn/Å selon ANDREWS et PIMENTEL[8]), la fonction d'onde la meilleure du point de vue de l'énerige totale se révèle beaucoup moins satisfaisante pour cette observable. Il s'agit là d'un état de choses assez courant

[7] P. MILLIE et G. BERTHIER, *Int. J. Quant. Chem. 2 S.* (1968).
[8] L. ANDREWS et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Physics 47* (1967) 3637.

dans les calculs théoriques : l'apport de perfectionnements (en l'occurrence les orbitales de polarisation) à une méthode qui donnait des résultats acceptables pour une grandeur particulière, n'a souvent pas d'autre effet que de déteriorer l'accord avec l'expérience : il existait dans le calcul primitif tout un jeu de compensations d'erreurs qui se trouve faussé par ces améliorations. Dans le cas présent, le modèle à particules indépendantes de la théorie du champ *self-consistant* est peut-être à mettre en cause ; mais il est plus probable que la base restreinte d'orbitales de polarisation utilisées ne permet pas de se rapprocher suffisamment de la limite HARTREE-FOCK pour la courbure $(\partial^2 E/\partial \alpha^2)_{\alpha=0}$ de la surface d'énergie potentielle. Des faits analogues s'observent dans d'autres domaines, par exemple la direction du moment dipolaire de la molécule CO[9] ; ils mettent en évidence la difficulté du choix d'une base de développement, dont tous les termes n'ont pas une signification physique évidente, comme c'est manifestement le cas des orbitales de polarisation.

2. *Interaction σ-π dans les molécules aromatiques*

La théorie du champ *self-consistant* conserve intégralement la séparation σ-π, en ce sens que les électrons σ et π occupent des orbitales moléculaires symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de la molécule, en nombre égal à celui qu'indique la formule chimique habituelle. Mais cela n'implique absolument pas que la suite des niveaux d'énergie individuels des électrons forme deux couches bien séparées, l'une profonde occupée par les électrons σ, l'autre externe occupée par les électrons π. L'exemple des molécules isoélectroniques du benzène pour lesquelles on a effectué récemment des calculs à l'aide d'une base d'orbitales gaussiennes limitée[10, 11] est très significatif.

Il est exact que dans les hydrocarbures non saturés les orbitales moléculaires externes sont de nature π, mais si la molécule possède suffisamment de niveaux π occupés, comme dans le cas du benzène, il peut s'intercaler un ou plusieurs niveaux σ dans la suite des niveaux π. L'étude des phénomènes d'ionisation successifs qu'on observe par exemple en spectroscopie photoélectronique[12], vérifie ces prédictions. Les potentiels d'ionisation moléculaires sont donnés en première approximation par l'énergie orbitale des électrons arrachés, et l'on interprète certains aspects des spectres du benzène par le départ d'électrons σ d'un niveau très voisin du premier niveau π[13]. Le cas des molécules qui possède un hétéroatome avec un doublet libre comme l'azote de la pyridine ou l'oxygène des composés carbonylés est un peu différent : les électrons *n* appartenant

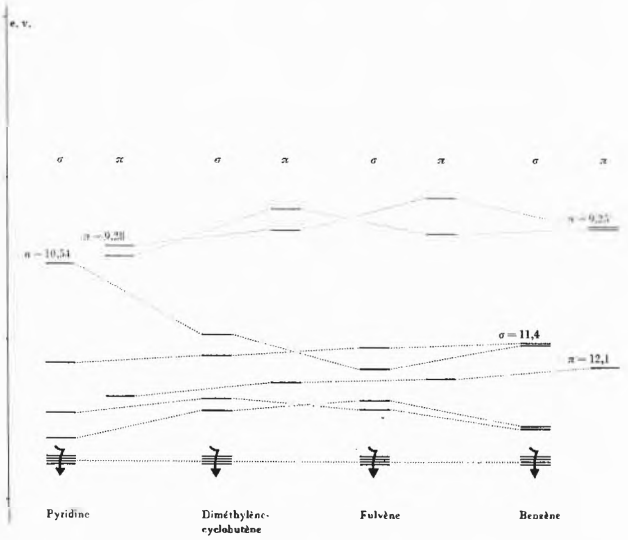


Fig. 1. Premiers niveaux d'énergie dans la série du benzène (les valeurs numériques correspondent aux potentiels d'ionisation observés)

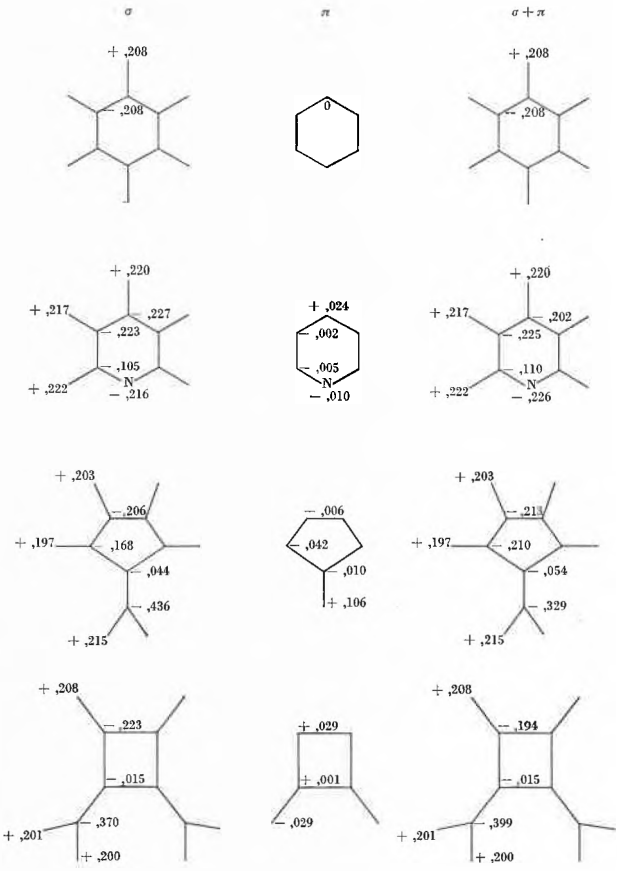


Fig. 2. Répartition des populations atomiques σ et π

[9] W. HUO, *J. Chem. Physics 43* (1965) 624. I. OZIEV, P. N. YI, A. KHOSLA et N. F. RAMSEY, *J. Chem. Physics 46* (1967) 1530.

[10] E. CLEMENTI, *J. Chem. Physics 46* (1967) 4731, 4737.

[11] L. PRAUD, P. MILLIE et G. BERTHIER, *Theor. Chim. Acta 11* (1968) 169.

[12] Voir D. W. TURNER et M. I. AL-JOBOURY, *Bull. Soc. Chim. Belg. 73* (1964) 428.

[13] E. LINDHOLM et B. O. JONSSON, *Chem. Physics Letters 1* (1967) 501. J. MOMIGNY et J. C. LORQUET, *Chem. Physics Letters 1* (1967) 505.

à ce doublet font partie de la classe des électrons σ, mais ils occupent en raison de leur caractère non-liant un niveau d'énergie très proche du premier niveau π (cas de la pyridine), voire même inférieur (cas de la pyrazine)[10].

Une conséquence assez remarquable de l'interaction σ-π dans les calculs de champ *self-consistant* est l'interdépendance des distributions de charge σ et π. L'analyse de la densité électronique en fonction des populations atomiques σ et π montre qu'il existe même à l'intérieur d'un hydrocarbure comme le benzène des transferts intramoléculaires d'électrons σ importants ; ceux-ci modifient considérablement la structure du nuage électronique π qu'on pourrait prévoir en faisant l'hypothèse d'électrons σ également répartis entre tous les atomes.

Les déplacements considérables de charge que les calculs de ce type font apparaître sur les liaisons σ, même s'ils sont un peu exagérés, ne correspondent pas nécessairement à des polarités observables par des mesures de moment dipolaire. Ainsi dans le fulvène, si l'on calcule les composantes μ_σ et μ_π du moment dipolaire (valeur moyenne de l'opérateur de longueur dipolaire pour l'ensemble des orbitales moléculaires occupées du type σ ou du type π), on trouve que la contribution des électrons σ est très faible par suite d'une compensation presque totale des moments locaux ; le moment dipolaire global est presque entièrement d'origine π, conformément aux propriétés attribués aux hydrocarbures non-alternants par la théorie de HÜCKEL. Par contre, ces transferts de charge σ ont une influence profonde sur le système d'électrons π des molécules substituées. Dans la pyridine par exemple, le déplacement d'électrons σ des hydrogènes vers l'azote diminue considérablement la différence d'électronégativité que cet atome devrait normalement avoir avec le carbone vis-à-vis des électrons π ; il en résulte que le nuage d'électrons π est réparti d'une façon presque homogène entre les six atomes du cycle, comme dans le benzène. Habituellement, on suppose au contraire que l'azote attire à lui les électrons π et on interprète les propriétés physico-chimiques des hétérocycles en conséquence. La structure électronique prévue par les calculs complets est donc très différente, mais la distribution des charges totales représentées par la somme des populations atomiques σ et π ressemble beaucoup aux charges obtenues dans les calculs d'électrons π classiques. Il n'est donc pas exclu que certaines propriétés des hétérocycles (moment dipolaire, déplacement chimique des protons en RMN etc...), puissent être réinterprétées par des déplacements de charge mettant en jeu tous les électrons au lieu des électrons π seulement. Toutefois, on ne saurait donner de conclusion définitive sans calculs explicites, étant donnée la dépendance des observables à l'égard des bases d'orbitales atomiques.

Tableau III. Contribution des électrons σ et π au moment dipolaire

	Pyridine *	Fulvène	Diméthylène-cyclobutène
μ_σ	−2,785	−0,195	+0,103
μ_π	−0,325	1,167	−0,661
$\mu_{\sigma+\pi}$	−3,110	0,972	−0,558
$\lvert\mu_{exp}\rvert$ (*D*)	2,20	1,1	0,62

* Moments dipolaires calculés d'après les résultats de la référence[10].

3. *Limitations des modèles à particules indépendantes : les transitions électroniques*

La théorie du champ *self-consistant* rend assez bien compte des propriétés physico-chimiques de l'état fondamental, mais les états excités qu'elle fournit n'ont qu'un rapport lointain avec les transitions ultra-violettes ou visibles des molécules organiques, tant qu'on s'interdit de considérer les éléments d'un calcul théorique comme des paramètres ajustables. Or, on sait par les travaux de spectroscopie atomique[14] que les transitions électroniques sont un des domaines où l'aspect de problème à N corps d'un système d'électrons se manifeste. En spectroscopie moléculaire, on assimile souvent les transitions à des sauts d'électrons d'un niveau d'énergie à un autre. Comme exemple caractéristique, on peut prendre le groupement carbonyle des aldéhydes ou cétones, qui a fait l'objet de nombreux travaux[15] en raison de la variété de ses transitions dans un domaine spectral très accessible et de son intérêt pour la photochimie : on attribue les différentes régions d'absorption ultra-violette à des transitions $n\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\sigma^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$..., qui seraient effectuées par un électron n du doublet non-liant ou un électron π du groupement carbonyle vers l'une des orbitales moléculaires antiliantes π^* ou σ^* de la double liaison C=O. En dépit de son utilité, une telle interprétation ne justifie pas réellement l'hypothèse de transitions monoélectroniques, car elle présuppose qu'on décrit les phénomènes expérimentaux par un modèle à particules indépendantes.

La structure électronique complète de l'aldéhyde formique a été calculée par la théorie du champ *self-consistant* à l'aide d'une base d'orbitales de SLATER minimale[16]. En plus des 8 orbitales moléculaires doublement occupées dans l'état fondamental, on obtient 4 orbitales libres qu'on peut utiliser pour étudier les transitions électroniques de valence de la molécule. Les énergies d'excitation s'expriment en fonction des énergies orbitales des électrons mis en jeu et d'un certain nombre d'intégrales d'interaction biélectroniques[3]. Elles représentent des énergies de transition verticale, s'effectuant

[14] B. J. WYBOURNE, *Physic. Rev. 137* (1965) A 364.
[15] Voir G. BERTHIER et J. SERRE, in the *Chemistry of the Carbonyl Group*, Interscience Ed., London 1966.
[16] M. D. NEWTON et W. E. PALKE, *J. Chem. Physics 45* (1966) 2329.

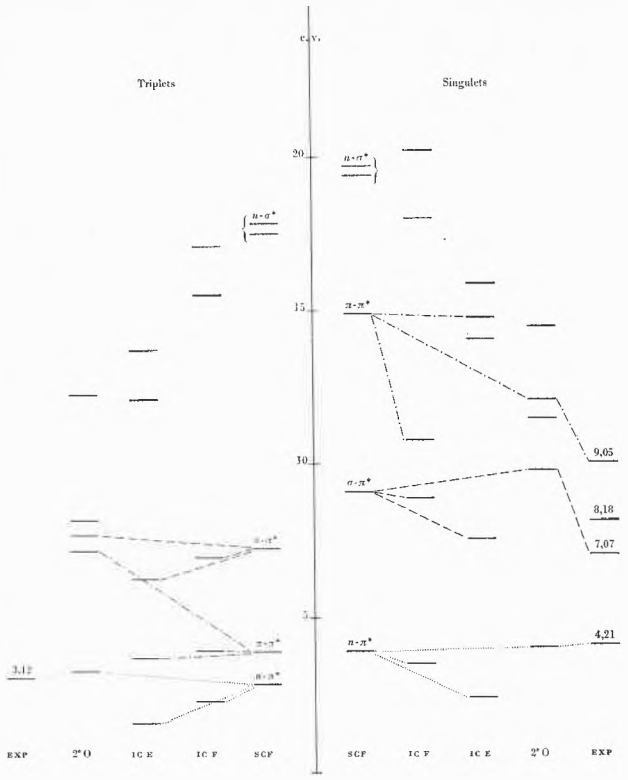


Fig. 3. Transitions électroniques de l'aldéhyde formique (SCF : énergies de transition données par la méthode SCF-MO ; IC F effet des configurations monoexcitées par rapport à la configuration fondamentale ; IC E effet des configurations monoexcitées par rapport à la configuration excitée considérée ; 2^eO : énergies de transition corrigées au second ordre ; EXP : valeurs expérimentales)

sans changement de la structure géométrique de la molécule ; d'après le principe de FRANCK-CONDON, elles sont donc à comparer avec la position des différents maximums d'absorption observés directement[17], plutôt qu'à celles des transitions 0–0 de l'analyse vibronique[18].

Les transitions qu'on obtient ainsi en excitant un électron d'un niveau donné, n'ont qu'un rapport lointain avec le spectre d'absorption de l'aldéhyde formique : elles sont, sauf la première, beaucoup trop grandes et ne se succèdent pas dans l'ordre voulu. Il est à noter que les quatre types de transition classiques des composés carbonylés sont définis sans ambiguité dans l'aldéhyde formique, car ils correspondent à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie ponctuel de la molécule : $n \rightarrow \pi^*$ est identique à A_2, $n \rightarrow \sigma^*$ à B_2, $\pi \rightarrow \pi^*$ à A_1 et $\sigma \rightarrow \pi^*$ à B_1 ; ils peuvent donc être distingués les uns des autres en dehors de tout modèle à particules indépendantes.

Les prédictions presque inutilisables que fournit la théorie du champ *self-consistant* sont considérablement modifiées par l'interaction de configuration. La difficulté essentielle des calculs de ce genre est la limitation du nombre de fonctions configurationnelles de base, qui se fait sur des critères plus ou moins arbitraires. On évite le problème du choix des configurations importantes en remplaçant le calcul de la matrice d'interaction de configuration par celui de la série de perturbation équivalente[19]. En calculant la modification de l'énergie des états de départ et d'arrivée à un ordre de perturbation donné, on tient compte de l'interaction des autres configurations excitées avec chacun d'eux d'une façon systématique. Les corrections du second ordre proviennent de configurations monoexcitées par rapport à l'état fondamental, de configurations monoexcitées par rapport à l'état excité considéré, et des configurations diexcitées restantes. L'effet des premières équivaut (au sens de la méthode des perturbations) à celui d'un calcul variationnel sur l'état fondamental, l'effet des secondes à celui d'un calcul variationnel sur l'état excité ; ils ne sont pas additifs car certaines configurations figurent à la fois dans les deux groupes.

L'ensemble des termes du second ordre produit un remaniement complet du spectre théorique[20], aboutissant à une suite de transitions en accord avec les attributions de BARNES et SIMPSON[17]. Les énergies de transition beaucoup trop grandes du modèle à particules indépendantes sont ramenées à des valeurs plus correctes, bien qu'encore un peu grandes. En particulier, la transition singulet – singulet attribuée conventionnellement aux électrons π du groupement C=O est ramenée de 15 à 12 e.v. en raison d'une interaction considérable entre la configuration excitée de base π-π^* et une configuration excitée σ-σ^* de même symétrie ; par contre, la transition singulet – triplet π-π^* passe de 4 à 7 e. v. Il en résulte une diminution considérable de la séparation singulet – triplet des deux états de spin différent associés à l'excitation π-π^*.

Bien que les imperfections de la méthode de calcul utilisée (en particulier, la coupure de la série de perturbation aux termes du second ordre et l'emploi d'une base d'orbitales atomiques minimale) ne permettent pas de conclure d'une façon définitive, il semble bien que les électrons des molécules non saturées manifestent un comportement de système à N corps par certaines excitations collectives σ-π, perceptibles dans l'analyse théorique des spectres moléculaires.

Remerciements

L'auteur voudrait exprimer ses remerciements à MM. les Présidents et Secrétaires des Sociétés fribourgeoise et zurichoise de Chimie, pour lui avoir donné l'occasion de préparer ce rapport. Il remercie également ses collègues, MM. G. DEL RE (Rome) et W. KUTZELNIGG (Göttingen), de leur aide dans le cadre d'un travail commun sur la corrélation électronique (NATO Grant N° 223).

[17] E. E. BARNES et W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics 39* (1963) 670.
[18] Voir A. D. WALSH, *J. Chem. Soc. 1953*, 2306.
[19] J. P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER, *Theor. Chim. Acta 8* (1967) 404.
[20] J. P. MALRIEU, B. LEVY et G. BERTHIER (à paraître).

Neues aus der Chemie der Ozonide*

Von Rudolf Criegee

Institut für Organische Chemie der Universität (TH), Karlsruhe (BRD)

Summary

A review about some new published and unpublished results in ozonide chemistry is given. This includes the detection and properties of initial ozonides, the formation of *cis-trans* and endo-exo isomeric ozonides, the ozonolysis of tetramethylethylene and the preparation of 3,3-dimethyl-5,5-diphenyltrioxolane-(1,2,4). Some applications of the Story-de-gradation of ozonides, especially such from substituted cyclobutenes are mentioned.

Nach der Entdeckung des Ozons durch C. F. Schönbein (1840) dauerte es mehr als sechzig Jahre, bis C. D. Harries nach der Jahrhundertwende in systematischen Untersuchungen die spezifische Wirkung des Ozons auf ungesättigte Verbindungen erkannte und es als wichtiges Reagenz in die organische Chemie einführte. Später haben sich vor allem A. Rieche, H. Staudinger, R. Pummerer, G. Fischer mit der Chemie der Ozonide befaßt[1]. Wir selber begannen 1949 mit den Studien über die Ozonolyse, angeregt durch frühere Arbeiten über andersartige oxydative Spaltungen von C—C-Bindungen.

Hier soll über einige neuere Arbeiten über Ozonide berichtet werden, auch über solche aus anderen Laboratorien; ein Zurückgreifen auf ältere Ergebnisse läßt sich dabei nicht vermeiden.

Unter dem Begriff «Ozonid» sollen nur jene Reaktionsprodukte verstanden werden, die sich additiv aus einer ungesättigten Verbindung und Ozon zusammensetzen und noch aktiven Sauerstoff enthalten. Man hat dabei zu unterscheiden zwischen den sogenannten «*Primärozoniden*», die noch die 3 O-Atome des Ozons in direkter Bindung enthalten, den eigentlichen «*Ozoniden*», die eine besondere Klasse der organischen Peroxide mit also nur zwei aneinandergebundenen O-Atomen bilden und den «*Polymeren Ozoniden*» von bisher nur teilweise bekanntem Bau[2].

Primärozonide, also die Additionsprodukte von Ozon an Olefine, wurden schon lange als Zwischenprodukte bei Ozonolysen postuliert, aber erst 1960 von G. Schröder[3] im Karlsruher Laboratorium entdeckt. Bei der Ozonisierung von *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen in Pentan bei $-78°$ entsteht ein Kristallisat, das sich bei $-60°$ stürmisch zersetzt und dabei zum großen Teil in das stabile gewöhnliche Ozonid übergeht.

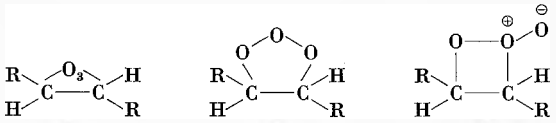
* Nach einem vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 27. Juni 1968 gehaltenen Vortrag anläßlich einer Feier zum 100. Todestag von C. F. Schönbein

[1] Über die Arbeiten bis 1957 siehe den vorzüglichen Artikel von P. S. Bailey, *Chem. Rev. 58* (1958) 925.

[2] F. L. Greenwood und H. Rubinstein, *J. Org. Chem. 32* (1967) 3369.

[3] R. Criegee und G. Schröder, *Chem. Ber. 93* (1960) 698.

Die Konstitution des Ozonids als *Additionsprodukt* entsprechend Formel **1** ergab sich u. a. aus der Reduktion mit Isopropyl-magnesiumbromid zu dem rac.-Ditert. butyl-äthylenglykol. Damit ist das Vorhandensein noch einer C—C-Bindung der ursprünglichen Doppelbindung bewiesen. Daß die Substanz einen symmetrisch gebauten Fünfring (**1a**) enthält und damit ein 1,2,3-Trioxolan ist, und nicht entsprechend einem früheren Vorschlag von Staudinger als Vierring mit einem semipolar gebundenen dritten O-Atom zu formulieren ist (**1b**), zeigte Ph. S. Bailey[4] durch Aufnahme des NMR-Spektrums bei $-110°$. Die beiden Einzelprotonen ergaben nur *ein* scharfes Singulett, haben also die gleiche chemische Umgebung.



1 **1a** **1b**

Bei $-78°$ geben nur noch einige andere *trans*-Olefine entsprechende Primärozonide. Durham und Greenwood[5] konnten aber zeigen, daß bei $-130°$ alle untersuchten Olefine, auch solche mit *cis*-Doppelbindungen, Primärozonide liefern. Unterschiedlich ist nur die thermische Stabilität der Verbindungen in Abhängigkeit von Konstitution und Konfiguration.

Die Bildung der Primärozonide ist als eine 1,3-dipolare Addition an die Doppelbindung im Sinne von R. Huisgen zu klassifizieren; die Aktivierungsenergie dieser Reaktion muß entsprechend der selbst bei tiefen Temperaturen schnellen Reaktion sehr niedrig liegen.

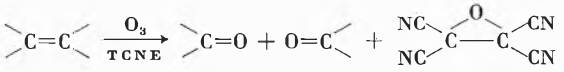
Über das chemische Verhalten der Primärozonide ist noch wenig bekannt. Wichtig ist die Reaktion mit Tetracyanäthylen, die glatt zu TCNE-Oxid und 2 Molekülen Aldehyd oder Keton führt, wie P. Günther vor einigen Jahren bei uns gefunden hat[6]. Da Ozon, ebenso aber auch die gewöhnlichen Ozonide, unter den angewendeten Bedingungen nicht auf TCNE einwirken, kann man dieses bei der Ozonisierung von Olefinen von vornherein zuset-

[4] Ph. S. Bailey, J. A. Thompson und B. A. Shoulders, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4098.

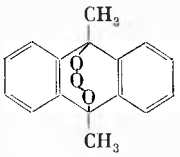
[5] L. J. Durham und F. L. Greenwood, *J. Org. Chem. 33* (1968) 1629.

[6] R. Criegee und P. Günther, *Chem. Ber. 96* (1963) 1546.

zen und erhält auf diese Weise in einer Eintopfreaktion eine glatte Spaltung des Olefins in die Carbonylverbindungen, ohne daß Umlagerungen, die man bei der üblichen Ozonisierung öfters beobachtet, zum Zuge kommen können.



Die thermische Instabilität der Primärozonide beruht nicht nur auf dem Energieinhalt einer —O—O—O-Gruppierung, sondern auch auf der Abstoßung der im ebenen Fünfring parallel gerichteten Orbitale der einsamen Elektronenpaare, denn aliphatische O_3-Verbindungen, bei denen ein Herausdrehen aus der Ebene möglich ist, sind deutlich stabiler[7]. Das gleiche gilt für das von DE BRUYN[8] entdeckte und von BAILEY[9] aufgeklärte transannulare Ozonid **2** aus 9,10-Dimethylanthracen, in dem die O_3-Gruppierung Bestandteil zweier Siebenringe ist.

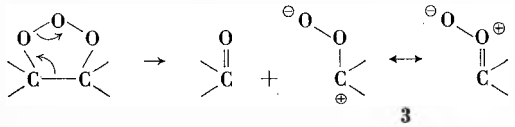


2

Bei den Primärozoniden kommt es bei einer von der Konstitution und Konfiguration des Ausgangsolefins abhängigen Temperatur (zwischen —110° und —60°) zu einem Zerfall einer O—O-Bindung. Die Produkte eines solchen Zerfalls können – auch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und vom zugesetzten Reaktionspartner – recht verschieden sein. Die Bildung von monomeren Ozoniden – im Effekt eine Isomerisierung – ist nur eine der verschiedenen Möglichkeiten. Sie erfordert meist (aber nicht immer) ein inertes, d.h. nicht protonenaktives Lösungsmittel. Sie tritt im allgemeinen nur ein 1. bei den Primärozoniden aliphatischer Olefine, die zwei H-Atome an der Doppelbindung besitzen, 2. bei den Primärozoniden zyklischer Olefine mit der Doppelbindung in einem Fünf- oder einem Vierring; in diesen Fällen braucht kein H-Atom an der Doppelbindung zu sein.

Zur Erklärung dieser zunächst merkwürdig erscheinenden Vorbedingungen der Bildung monomerer Ozonide wurde schon vor fünfzehn Jahren zusammen mit G. LOHAUS eine Hypothese über den Reaktionsverlauf aufgestellt[10], die viele – aber nicht alle – alte und inzwischen neugefundene Tatsachen erklären kann.

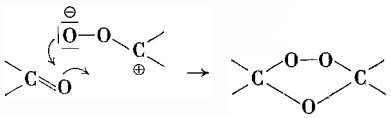
Nach dieser Hypothese zerfällt das Primärozonid in zwei Bruchstücke, nämlich in ein Molekül Aldehyd oder Keton und in ein Molekül «Zwitterion» oder «Carbonyloxid» (**3**):



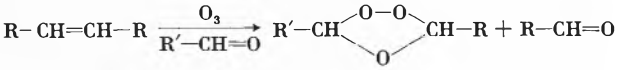
3

Die Reaktion ist ein 1,3-dipolarer Zerfall, der aber nicht in Umkehrung der Bildung aus Ozon und Olefin, sondern unter Spaltung der (zweiten) C—C- und einer O—O-Bindung verläuft, dafür zwei neue C=O-Bindungen, eine wahre und eine verkappte, liefert.

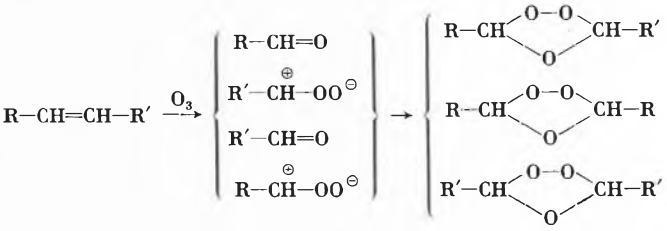
Das Zwitterion **3** kann nun als zentrales Zwischenprodukt mit dem Solvens HX reagieren (dabei entstehen Hydroperoxide), es kann sich di- oder polymerisieren, es kann sich isomerisieren oder es kann mit einem Aldehyd oder einem Keton in einer dritten 1,3-dipolaren Reaktion zu einem Ozonid zusammentreten:



Die Konstitution der Ozonide als 1,2,4-Trioxolane liegt seit Jahrzenten fest. Ihre Bildung muß nach obiger Hypothese – abgesehen von sterischen Faktoren – von der Additionsfreudigkeit der Carbonylkomponente abhängen, ferner davon, ob die beiden Gruppierungen inter- oder intramolekular miteinander reagieren können. Auch ein «fremder» Aldehyd kann als Carbonylkomponente fungieren. In diesem Fall entstehen Ozonide, die sich nicht vom Ausgangsolefin ableiten.



Geht man von einem aliphatischen unsymmetrischen Olefin aus, so kommt es, wie zuerst VAN DORP[11], dann MURRAY und STORY[12] mit Hilfe chromatographischer Methoden nachweisen konnten, zu sogenannten «*Kreuzozonisierungen*»:



[7] P.D. BARTLETT und P. GÜNTHER, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 3288; P.D. BARTLETT und G. GUARALDI, ebenda *89* (1967) 4799; N.A. MILAS und B. PLESNICĂR, ebenda *90* (1968) 4450.

[8] P. DE BRUYN, *Bull. Soc. Chim. Belgique 69* (1960) 328.

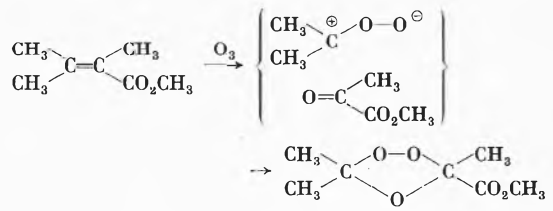
[9] R.E. ERICKSON, P.S. BAILEY und J.C. DAVIS, *Tetrahedron 18* (1962) 389.

[10] R. CRIEGEE, *Record Chem. Progr. 19* (1957) 111.

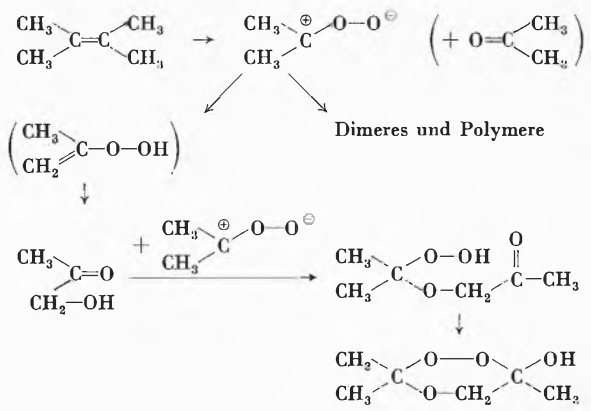
[11] G. RIEZEBOS, J.C. GRIMMELIKHUYSEN und D.A. VAN DORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81* (1963) 1234.

[12] L.D. LOAN, R.W. MURRAY und P.R. STORY, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 737.

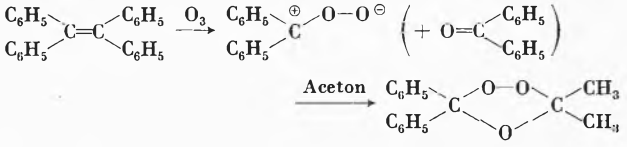
Ketone sind im allgemeinen nur dann zur Addition befähigt, wenn sie eine aktivierende Nachbargruppe besitzen. Ein Beispiel für eine solche Ozonidbildung über ein aktiviertes Keton ist die Ozonolyse des Trimethyl-acryl-säureesters[13]:



Tetramethyläthylen bildet dagegen kein eigenes Ozonid, auch nicht bei Ozonisierung in überschüssigem Aceton. Hauptprodukte sind di- und polymere Ketoperoxide. Daneben kann sich das Zwitterion, wie STORY[14] fand, über ein kurzlebiges Vinylhydroperoxid in Hydroxyaceton umlagern. Dies greift dann als eine Komponente vom Typ HX in die Reaktion ein:



Die Umlagerung des Zwitterions durch Protonenverschiebung ist aber nicht möglich beim Zwitterion des Benzophenons. H. KORBER in unserem Laboratorium machte daher den Versuch, *Tetraphenyläthylen* (das selber kein Ozonid bildet) in Aceton als Solvens zu ozonisieren. Er erhielt dabei in 74% Ausbeute als erstes tetrasubstituiertes Ozonid ohne aktivierende Nachbargruppen das kristallisierte 3,3-Diphenyl-5,5-dimethyl-trioxolan-(1,2,4).



Ketone können sich also auch an «Ketonoxide» addieren, falls letztere eine genügend lange Lebensdauer haben.

Im Gegensatz zu den aliphatischen bilden sich zyklische Ketoozonide ohne Schwierigkeiten und in meist vorzüglichen Ausbeuten, wenn die (disubstituierten) Doppelbindungen Bestandteil eines 4- oder 5gliedrigen Ringes sind. Die Addition von Ketogruppen und Zwitterion ist ja hier intramolekular und daher wesentlich erleichtert. Daß substitutierte Cyclohexene im allgemeinen keine monomeren Ozonide liefern, hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, daß sich 8gliedrige Ringe, wie sie in den betreffenden Ozoniden vorliegen müßten, allgemein durch Ringschluß schwer bilden.

Man kann die unterschiedliche Bildungstendenz von Ozoniden aus Olefinen mitunter zu Konstitutionsermittlungen verwenden. So mußte einem Kohlenwasserstoff, der nach Entstehungsweise und Reaktionen die Formel **4a** (mit Sechsring) zu haben schien, u.a. auf Grund der Bildung eines kristallisierten Diozonids eine andere Konstitution (**4b**) zuerteilt werden[14a]:

4a **4b**

Wie bei jeder Regel scheint es aber auch hier Ausnahmen zu geben. Eine in den letzten Wochen erschienene Arbeit von STURROCK und DUNCAN[15] beschreibt die Bildung eines (allerdings nicht sehr gut definierten) Ozonids aus Pyren. Die Ausnahme ließe sich vielleicht damit verstehen, daß Aldehyd- und Zwitteriongruppe durch das Phenanthrensystem starr in einer zum Ringschluß günstigen Lage fixiert sind.

Als Ringverbindungen müssen substituierte Trixolane in *cis-trans*-isomeren Formen existieren können.

Solche Isomerenpaare sind in den letzten Jahren zuerst von SCHRÖDER[16], dann zahlreich von anderen Gruppen aufgefunden worden. Die Trennung erfolgt in der aliphatischen Reihe meist durch Gaschromatographie oder Säulenchromatographie, bei kristallisierten aromatischen Vertretern ist auch Kristallisation zur Trennung geeignet.

[13] R. CRIEGEE, S.S. BATH und B. VON BORNHAUPT, *Chem. Ber. 93* (1960) 2891.
[14] P.R. STORY und J.R. BURGESS, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5726, *90* (1968) 1094.
[14a] R. CRIEGEE und R. ASKANI, *Angew. Chem. 80* (1968) 531; *Angew. Chem. (internat. Ed.) 7* (1968) 537.
[15] M.G. STURROCK und R.A. DUNCAN, *J. Org. Chem. 33* (1968) 2149.
[16] G. SCHRÖDER, *Chem. Ber. 95* (1962) 733.

Die Konfigurationsbestimmung der so getrennten Ozonide wurde zunächst durch die verschiedene Reaktionsfähigkeit, z.B. gegenüber Reduktionsmitteln, vorgenommen: Die *cis*-Verbindung (in der der Ring von der einen Seite unbehindert zugänglich ist) sollte schneller reagieren. In jüngster Zeit konnten STORY und MURRAY[17] durch partielle Zersetzung mit Brucin optisch aktive Ozonide gewinnen: Diese müssen die *trans*-Ozonide sein, da symmetrische *cis*-Ozonide meso-Formen sind.

Wenn der vorgeschlagene Mechanismus der Bildung von Ozoniden die volle Wahrheit enthielte, müßten *cis-trans*-isomere Olefine jeweils die gleichen Ozonisierungsprodukte, d.h. *cis*- oder *trans*-Ozonide oder gleich zusammengesetzte Mischungen davon ergeben. Das ist aber – wie zuerst SCHRÖDER[16], dann STORY und MURRAY[18] durch sorgfältige Untersuchungen zeigen konnten, nicht in vollem Umfang der Fall. Die Geometrie der Ausgangsolefine hat – besonders bei großen Substituenten – einen Einfluß auf die Geometrie aller Reaktionsprodukte, der gewöhnlichen Ozonide wie auch der Kreuzozonide. Es sind eine Reihe von Hypothesen zur Erklärung dieser Tatsache aufgestellt worden, von denen aber nach unserer Meinung noch keine voll befriedigt. Die weitere Entwicklung bleibt abzuwarten.

In verschiedenen Fällen ist es auch gelungen, exo-endo-isomere Ozonide aufzufinden. Ein von FREEDMAN[19] in den USA beschriebener Fall mag als Beispiel gebracht werden:

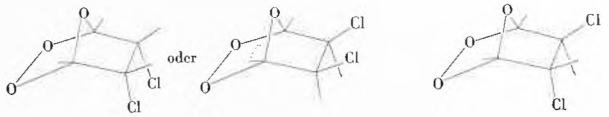
$R = C_6H_5$

Eine Konfigurationsbestimmung dieser Isomeren war noch nicht möglich.

Dagegen kann man, wie KORBER in Karlsruhe gezeigt hat, die Eigenschaften von Ozoniden zur Konfigurationsbestimmung von substituierten Cyclobutenen verwenden. Für Tetramethyl-dichlor-cyclobuten kommen die Formeln **5a** mit *cis*- und **5b** mit *trans*-ständigen Chloratomen in Frage.

5a **5b**

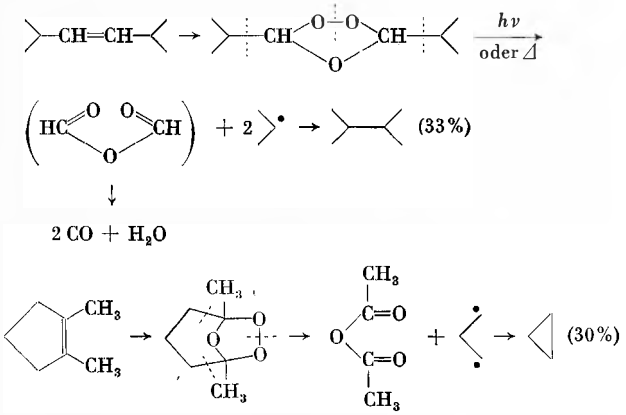
In beiden Isomeren (man kennt nur eines) haben jeweils zwei Methylgruppen gleiche Umgebung und sind daher im NMR-Spektrum nicht zu unterscheiden. Anders bei den Ozoniden von **5a** und **5b**:



6a **6b**

Die Diederwinkel zwischen den CH_3-Gruppen an C-1 und C-6 und C-4 und C-5 sind bei **6a** (endo und exo) gleich, bei **6b** ungleich. **6b** muß 4, **6a** darf nur 2 Methylsignale liefern. Da ersteres der Fall ist, kommt nur **6b** und damit für die Ausgangsverbindung nur die Formel **5b** mit *trans*-ständigen Cl-Atomen in Frage.

Normalerweise dient die Ozonolyse von Olefinen zu deren oxydativem Abbau unter Sprengung der C=C-Bindung und Bildung von Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren. Einen weitergehenden Abbau, der vor allem auch präparative Bedeutung gewinnen kann, fand STORY[20] vor kurzem bei der Photolyse oder Pyrolyse von Ozoniden. Er gab zwei Beispiele, je eines für ein aliphatisches und ein zyklisches Ozonid:



Dabei wird, wie man sieht, aus einem Olefin in insgesamt zwei Stufen eine –C=C-Gruppe herausgespalten, wobei sich über Radikale oder Diradikale niederere Kohlenwasserstoffe bilden.

Wir haben – auf Vorschlag von Herrn STORY – eine Reihe von Cyclobutenozoniden (die wir von unseren Cyclobutadienarbeiten her in den Händen hatten) auf diesem Wege abgebaut und dabei die erwarteten Reaktionsprodukte in zum Teil guten Ausbeuten erhalten. Einige Beispiele mögen das verdeutlichen:

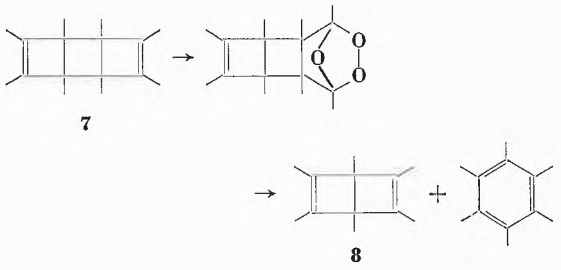
[17] R.W. MURRAY, R.D. YOUSSEFYEH und P.R. STORY, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 3655.

[18] z.B. R.W. MURRAY, R.D. YOUSSEFYEH, G.J. WILLIAMS und P.R. STORY, *Tetrahedron 24* (1968) 4347.

[19] H.G. REINHARDT, G.A. DOORAKIAN und H.H. FREEDMAN, Privatmitteilung.

[20] P.R. STORY, W.H. MORRISON, T.K. HALL, J.C. FARINE und E.E. BISHOP, *Tetrahedron Letters 1968*, 3291.

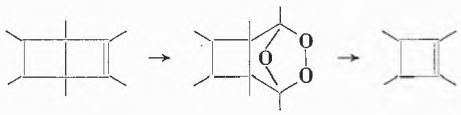
1. Das Monoozonid des sogenannten Louisschen Kohlenwasserstoffs (**7**) gibt bei Belichtung oder Erhitzen auf 130° neben Hexamethylbenzol etwa 50% an Hexamethyl-Dewar-Benzol (**8**):



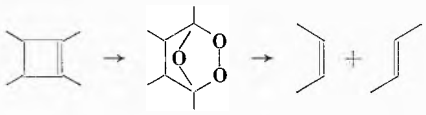
7 **8**

Man kommt also von einem trizyklischen zu einem bizyklischen Olefin[21].

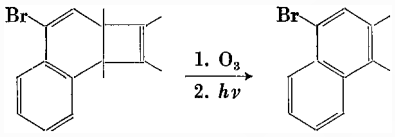
2. Hexamethyl-bicyclohexen läßt sich in gleicher Weise zu Tetramethylcyclobuten und Acetanhydrid abbauen. Hier entsteht aus einem Bizyklus ein Monozyklus[21]:



3. *Cis*-tetramethyl-cyclobuten-ozonid liefert als Abbauprodukt bei der Photolyse *cis*- und *trans*-Buten-(2):

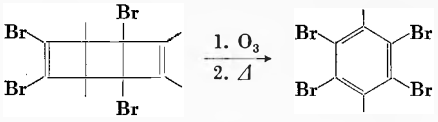


4. Die noch fragliche Konstitution eines Reaktionsproduktes konnte durch Story-Abbau des Ozonids bewiesen werden.

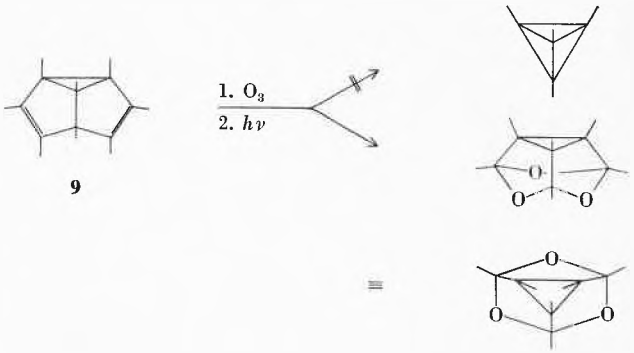


5. Dasselbe gilt für ein Tetrabrom-tetramethyl-tricyclo [4,2,0,$0^{2,5}$]-octadien-, das über ein Dewar-Benzolderivat zu Tetrabrom-*p*-xylol führt.

[21] A. ACKERMANN, unpubliziert.



6. Die Anwendung der Story-Methode auf substituierte Cyclopentenozonide ist bisher weniger übersichtlich. So gibt das Diozonid des Octamethylsemibullvalens **9** nicht – wie wir gehofft hatten – ein Tetramethyltetrahedran, sondern unter Verlust von *einem* Mol Acetanhydrid ein *Trioxy«triaxan»*[22].



9

Es lassen sich für die unerwartete Reaktion Mechanismen aufstellen, die aber noch zu beweisen sind. Die Reaktion zeigt aber, daß man aus Ozoniden auch Produkte mit ungewöhnlicher Konstitution gewinnen kann.

Zum Schluß soll noch einmal auf die Bildung von Ozoniden zurückgekommen werden.

SCHÖNBEIN hat nicht nur Ozon und Nitrocellulose entdeckt, sondern auch recht moderne Ansichten über den Verlauf chemischer Reaktionen geäußert. Von ihm stammt der Vergleich einer chemischen Reaktion mit einem Drama, von dem wir im allgemeinen nur den Beginn der ersten und den Schluß der letzten Szene kennen; das Ziel müsse aber sein, alle Szenen von Anfang bis zu Ende zu kennen und zu verstehen. Auch bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen sind wir noch weit von diesem Ziel entfernt, wenn sich auch der Vorhang während des Spiels einige Male für einige Augenblicke gehoben und uns dabei einige Einblicke in den faszinierenden Gang der Handlung erlaubt hat.

[22] H. KORBER, unpubliziert. Zum Namen «Triaxan» vgl. A. NICKON und G. D. PANDIT, *Tetrahedron Letters 1968*, 3663.

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

Infrared Spectra of 2-Amino Pyridine and its Addition Compounds with Certain Inorganic Halides

Addition compounds of 2-amino-pyridine with certain inorganic halides like $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ and $SnBr_4$ have been prepared. The stoichiometric composition of the various adducts has been established. Infrared spectra of all the adducts have been recorded in the medium infrared region (4000–650 Cm^{-1}). The assignments for the bands are given.

Introduction

No literature seems to be available on the addition compounds of 2-aminopyridine, although it is expected to possess electron donating properties. The present work was undertaken with a view to find out the possibility of complex formation between 2-aminopyridine and some inorganic halides like $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ and $SnBr_4$. Infrared spectra of the adducts in the medium infrared spectral region (4000 – 650 Cm^{-1}) are also reported and the various bands are discussed to understand the changes in vibrational spectrum which the 2-aminopyridine molecule undergoes on complex formation.

Experimental

Preparation: Dry, distilled benzene was used as solvent in the preparation of all the complexes except for bismuth trichloride which was found soluble only in methyl acetate. E. Merck's GR Grade methyl acetate was dried, distilled and used as solvent for the preparation of the $BiCl_3$ adduct. 2-Aminopyridine was a Reagent Grade May and Baker product and was used without further purification. $SnCl_4$ and $SbCl_5$ were Riedel products, whereas $TiCl_4$ and $SnBr_4$ were BDH products. These were used without further purification. All the complexes were prepared by mixing, in desired proportions, the accurately weighed amounts of 2-aminopyridine and inorganic halide dissolved in the appropriate solvent. All the operations were carried out under anhydrous conditions. Adducts were dried *in vacuo* under anhydrous conditions. All the adducts were hygroscopic, well defined solid products.

Analytical: All the adducts were analyzed for their N, halogen and metal contents to establish the stoichiometric composition. Nitrogen was determined by the Kjeldahl method. Halogen was determined volumetrically by Volhard's method.[2] Antimony was determined volumetrically[3] by the potassium bromate method. Bismuth was estimated gravimetrically[4] by precipitating BiOI with potassium iodide. Tin[5] and titanium[6] were also determined by precipitation with cupferon. Analytical data and stoichiometric compositions are listed in Table 1.

Infrared Spectra: A Perkin-Elmer model 221 double beam infrared spectrophotometer equipped with sodium chloride optics was used to record the spectra in the sepctral region 4000 – 650 cm^{-1}. All the spectra were recorded in KBr disc. The bands observed in the spectrum of 2-aminopyridine and its adducts are listed in Table 2.

Discussion

To our knowledge no data on infrared spectra of 2-aminopyridine seem available in the literature. However, the infrared and Raman spectroscopic behaviour of pyridine[7–12] has been studied thoroughly. We find that most of the pyridine bands appear in the infrared spec-

Table 1. Analytical Data of Various 2-Aminopyridine Adducts (Calculated Data in Parenthesis)

S. No.	Acceptor	% N	% Halogen	% Metal	Stoichiometry Acceptor : Donor	Colour
1.	$SbCl_3$	8.62 (8.69)	32.75 (33.06)	37.42 (37.76)	1 : 1	golden
2.	$SbCl_5$	7.09 (7.12)	44.98 (45.14)	29.98 (30.94)	1 : 1	dark yellow
3.	$BiCl_3$	6.81 (6.84)	25.59 (26.03)	72.68 (73.10)	1 : 1	colourless
4.	$TiCl_4$	14.28 (14.82)	37.12 (37.58)	12.20 (12.44)	1 : 2	dark yellow
5.	$SnCl_4$	12.20 (12.48)	30.85 (31.65)	26.50 (26.44)	1 : 2	colourless
6.	$SnBr_4$	7.99 (8.94)	50.32 (51.02)	18.80 (18.94)	1 : 2	yellow

Table 2. Vibrational Frequencies of 2-Aminopyridine and its Adducts with Inorganic Halides

Assignment	Frequencies in Cm^{-1} 2-aminopyridine	Adducts with: $SbCl_3$	$SbCl_5$	$BiCl_3$	$TiCl_4$	$SnCl_4$	$SnBr_4$
	3333_{vs}	3333_{vs}	3448_s	3448_s	3448_s	3448_s	3448_{vs}
	3175_{vs}	3175_{vs}	3279_s	3279_s	3279_s	3333_s	3279_{vs}
	1626_{s*}	–	–	–	–	–	–
$\nu 8a$	1600_s	1667_{m+}	1681_{vs+}	1681_{vs+}	1681_{vs+}	1667_{s+}	1667_{vs+}
$\nu 8b$	1562_s	1619_s	1639_{vs}	1639_{vs}	1639_{vs}	1639_{vs}	1639_{vs}
$\nu 19a$	1481_w	1538_w	1562_w	1562_w	1562_w	1538_w	1562_w
$\nu 19b$	1439_{vs}	1471_w	1481_w	1481_w	1481_w	1481_m	1492_m
		1408_s	1418_{vw}	1418_{vw}	1418_{vw}	–	1429_{vw}
$\nu 14$	1324_{vs}	1379_s	1389_m	1389_m	1389_m	1389_m	1389_m
	1274_{vs}	1324_s	1333_s	1333_m	1333_m	1333_m	1333_s
$\nu 15$	1156_{vs}	1235_{vs}	1242_w	1242_w	1242_w	1250_w	1250_m
$\nu 18a$	1136_{vs}	1162_s	1176_m	1163_w	1170_w	1170_m	1174_m
$\nu 12$	1060_w	1117_w	1124_w	1124_{vvw}	1124_{vvw}	–	1124_{vvw}
	1036_w	1044_w	–	–	–	–	1053_{vw} 1031_w
$\nu 1$	985_m	990_w	1000_w	1000_w	1000_w	1000_w	1000_m
$\nu 17a$	955_w	958_{vw}	–	–	–	957_w	–
$\nu 10b$	855_w	857_w	862_w	862_w	$893_{w\ broad}$	865_{vw}	862_m
$\nu 11$	766_s	761_s	763_{s+} 748_s	754_s	763_s	769_{m+} 746	766_{vs+} 748_{vs}
$\nu 4$	735_s 688_m	714_s 661_m	704_s –	709_m –	709_w –	704_s 671_{vw}	704_s –

* = triplet, + = doublet, w = weak, vw = very weak, vvw = very very weak, s = strong, vs = very strong, m = medium

trum of 2-aminopyridine without any major change and are easily recognizable. Furthermore, the infrared spectrum of γ-picoline has been discussed by Cook[13] in greater detail. It seems possible to identify most of the 2-aminopyridine bands with those of the pyridine and the γ-picoline molecule from the knowledge of the substitution pattern of the NH_2 group in 2-position in the pyridine ring. In the following part of the discussion, we have attempted to correlate the 2-aminopyridine vibrations with those of pyridine and γ-picoline for which complete and unambiguous assignments are available. This has greatly helped in following the bands in the adducts. Assignments for pyridine vibrations follow those of Wilmshurst and Bernstein[9].

Ring Vibrations: Similar to pyridine there are four characteristically strong bands in the spectrum of 2-aminopyridine with maxima at 1600, 1562, 1481 and 1439 cm^{-1}. In the case of pyridine, they have been attributed to C—C and C—N vibrations, which give rise to two symmetric and two antisymmetric in plane ring deformation frequencies. The band at 1626 cm^{-1} which appears as a shoulder, has been attributed to an overtone. Individual bands are discussed below.

$\nu 19b$: The strong 2-aminopyridine band at 1439 cm^{-1} which can be assigned to this in plane antisymmetric ring deformation, on co-ordination moves to higher frequencies showing an increase of the order of 32–53 cm^{-1} and is diminished in intensity.

$\nu 1$: A band of medium intensity appearing in the 2-aminopyridine spectrum at 985 cm^{-1} is also attributable to this totally symmetric mode of ring breathing. On co-ordination the band moves to higher frequencies by 5–15 cm^{-1}.

$\nu 4$: This out of plane vibration mode of ring deformation appearing at 735 cm^{-1} in the 2-aminopyridine spectrum, on co-ordination decreases in frequency by 16–26 cm^{-1}.

C—H Vibrations: ν 15 (in plane, antisymmetric hydrogen bending) and $\nu 18a$ (in plane totally symmetric hydrogen bending), appear in the 2-aminopyridine spectrum as strong bands at 1156 and 1136 cm^{-1}, respectively. On co-ordination they show a general increase in frequency.

$\nu 17a$ (out of plane C—H deformation) and $\nu 10b$ (out of plane antisymmetric, C—H deformation) appear in 2-aminopyridine as weak bands at 955 cm^{-1} and 855 cm^{-1}, and are not much affected by co-ordination. $\nu 11$ (out of plane C—H deformation) observed as a strong band at 766 cm^{-1} shows an irregular behaviour as it decreases in frequency in some adducts while it increases in others.

A medium intensity band observed in 2-aminopyridine at 668 cm^{-1}, which does not appear in most of the adducts can be assigned to a combination mode ($\nu 18a - \nu 18b$).

No assignment is available for a strong 2-aminopyridine band at 1274 cm^{-1}, which on co-ordination appears at 1324 cm^{-1} in the $SbCl_3$ adduct and at 1333 cm^{-1} in other adducts.

ν19a: The strong band at 1481 cm^{-1} in the 2-aminopyridine spectrum corresponds to this in plane, totally symmetric ring stretching mode. On co-ordination, the band shows a general increase in frequency by 57–81 cm^{-1} and is diminished in intensity.

ν8b: A strong band at 1562 cm^{-1} in the 2-aminopyridine spectrum can be unmistakenly assigned to the in plane antisymmetric ring vibration. The band moves to higher frequencies in all the adducts showing an increase of the order of 57–77 cm^{-1} without any noticeable change in intensity.

ν8a: Another strong 2-aminopyridine band at 1600 cm^{-1} seems to arise also from the in plane, totally symmetric ring stretching mode. The band moves to higher frequencies by 67 to 81 cm^{-2} in various adducts, without any apparent change in intensity. – The origin of weak bands in the region 1408 – 1429 cm^{-1}, observed in various adducts, is not clear.

ν14: The strong 2-aminopyridine band at 1324 cm^{-1} can be assigned to the in plane antisymmetric ring deformation mode of vibration. On co-ordination the band moves to higher frequencies by 55–65 cm^{-1} in the adducts.

ν12: A weak band at 1060 cm^{-1} seems to arise from this symmetric in plane ring breating mode. The band shows an increase in frequency of the order of 57–64 cm^{-1} in various adducts.

Some generalizations follow from the above discussion. It appears that on co-ordination out of plane vibrations decrease in frequency, whereas in plane vibrations actually show an increase. Systematic and large variations are found only in bands involving C—C and C—N vibrations. This could be expected since the complex formation involves the nitrogen lone pair electrons. In the complex these electrons form co-ordinate bonds which are expected to have an influence on the other ring bonds.

Acknowledgement

Grateful thanks are due to Dr. KARTAR SINGH, Director, and Dr. H. K. ACHARYA, Assistant Director for providing necessary facilities and all encouragement.

References

1 A. I. VOGEL, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Green & Co. Ltd., ELBS edition, 1964, p. 256.
2 *id.*, p. 264.
3 *id.*, p. 386
4 *id.*, p. 488
5 *id.*, p. 505
6 *id.*, p. 544
7 G. H. KLINE and J. TURKEVICH, *J. Chem. Physics 12* (1944) 300.
8 L. CORRSIN, B. J. FAX and R. C. LORD, *J. Chem. Physics 21* (1953) 1170
9 J. K. WILMSHURST and H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem. 35* (1957) 1183.
10 D. A. LONG, F. S. MURFIN and E. L. THOMAS, *Trans. Faraday Soc. 59* (1963) 12.
11 D. A. LONG and W. O. GEORGE, *Spectrochim. Acta 19* (1963) 1777.
12 D. A. Long and E. L. THOMAS, *Trans. Faraday Soc. 59* (1963) 783.
13 D. Cook, *Can. J. Chem. 42* (1964) 2523.

By S. S. SINGH and C. B. S. SENGAR

Chemistry Division, Defence Science Laboratory, Metcalfe House, Delhi-6 India

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

25. April 1968

Prof. Dr. F. KORTE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn), *Metabolismus ^{14}C-markierter chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insektizider Wirkung – ein Beitrag zur Ökologischen Chemie*

Ökologisch-chemische Untersuchungen – d.h. die Erforschung des Schicksals chemischer Handelsprodukte vom Zeitpunkt der Produktion bis zum Endabbau (terminal residues) – sind bisher nur ungenügend und für wenige Substanzklassen durchgeführt worden.

Generell sind zur Aufklärung dieser Fragen folgende drei Punkte zu behandeln:

1. Verbreitung der Substanzen (Anwendung, Verdampfung, Auswaschen)
2. Chemische Veränderungen durch atmosphärische Bedingungen (Strahlung, Sauerstoff, Feuchtigkeit)
3. Enzymatische Umwandlung in lebenden Organismen

Lediglich über die Gruppe der Pestizide sind Experimente durchgeführt worden, die zu einem vorläufigen Bild der ökologisch-chemischen Zusammenhänge führen.

Solche Metabolismusuntersuchungen von Insektiziden werden zur Festsetzung von ADI-Werten (Acceptable Daily Intake) und Toleranzdosen gefordert. Zur Durchführung dieser Experimente an Insektiziden der Cyclodiengruppe, die bis dahin als stabil und nicht metabolisierbar galten, synthetisierten wir diese zunächst ^{14}C-markiert. Erste Testorganismen waren Mikroorganismen (*Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium notatum und Penicillium chrysogenum*). Aldrin, Telodrin, Chlordan, Heptachlor und Endrin wurden in hohen Raten umgewandelt, die Umwandlungsprodukte bevorzugt in das Nährmedium abgegeben (Abb. 1). Dieldrin wurde nicht metabolisiert. Insekten (Larven von *Aedas aegypti*) metabolisierten alle untersuchten Insektizide, einschließlich Dieldrin, in Raten von 10 bis 90%. Die Hauptmenge der hydrophilen Umwandlungsprodukte wurde im Nährmedium nachgewiesen. Es sind dies echte Metaboliten des lebenden Organismus, da weder Larvenhomogenate noch die Nährlösung unter gleichen Versuchsbedingungen zu einer Veränderung der eingesetzten Insektizide führte. Nach Applikation von Telodrin-^{14}C konnte aus Larven und Nährmedium ein Metabolit isoliert werden, der nach Hydrolyse ein Lacton mit 30fach niedrigerer Warmblütertoxizität als Telodrin selbst ergab. Der Warmblütermetabolismus der Cyclodieninsektizide wurde an Ratten und Kaninchen untersucht. Nach intravenöser wie oraler Appli-

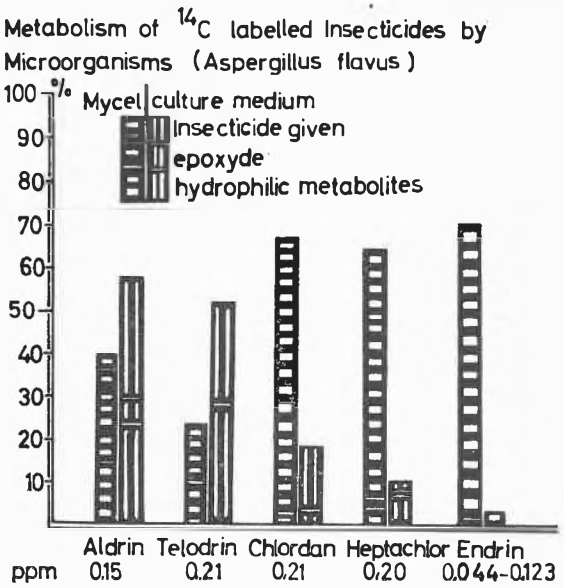


Abb. 1

kation der Insektizide wurden Ausscheidung, Verteilung in Organen und Geweben sowie die Umwandlung zu hydrophilen Metaboliten gemessen (Abb. 2, Beispiel Dieldrin). Sehr schnell wurden Dihydroheptachlor und Endrin metabolisiert und ausgeschieden (bis zu 60% in 24 Stunden), Umwandlungsrate nach intravenöser Applikation (bis zu 100%). Telodrin wurde am langsamsten ausgeschieden.

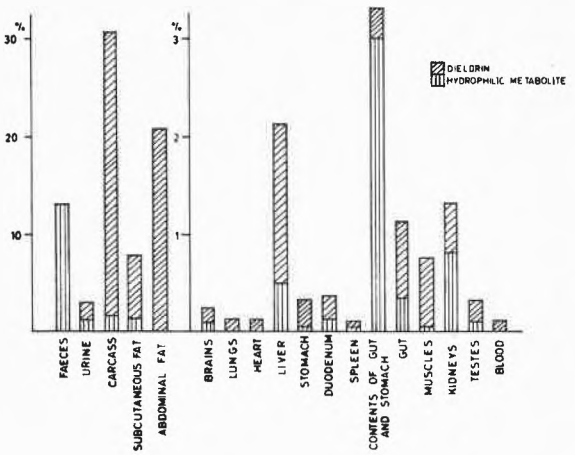


Abb. 2

Durch Gallenfistelexperimente wurde sichergestellt, daß die nachgewiesenen Metaboliten vom Warmblüterorganismus selbst und nicht von Mikroorganismen im Darmtrakt gebildet wurden. Leberperfusionsversuche sowie Versuche mit Leberhomogenaten + NADPHH$^+$ machten es wahrscheinlich, daß die Insektizide in der Leber umgewandelt werden. In Langzeitfütterungsversuchen konnte nachgewiesen werden, daß bei konstanter täglicher oraler Applikation von Aldrin, Dieldrin, Chlordan und Endrin nach einiger Zeit eine Sättigungskonzentration in Organen und Geweben erreicht wird, wonach der Organismus täglich die applizierte Dosis quantitativ ausscheidet. Im Falle von Aldrin wurde die Sättigungsstufe bei oraler Applikation entsprechend 0,2 p.p.m. in der Diät von männlichen Ratten nach 50 Tagen, von weiblichen Ratten nach 200 Tagen erreicht. Die biologische Halbwertszeit des gespeicherten Insektizids betrug nach Ende der Applikation für männliche Ratten 10 Tage, für weibliche 100 Tage (Abb. 3, Beispiel Aldrin, männliche Ratte). Bei Verfütterung von Endrin wurde die Sättigungsstufe bereits nach 6 Tagen erreicht und die biologische Halbwertszeit betrug nur etwa 2 bis 3 Tage.

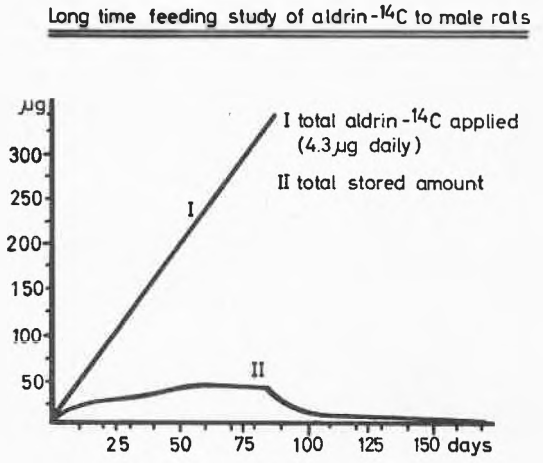


Abb. 3

Alle nachgewiesenen Metaboliten wurden chromatographisch charakterisiert und einige als dechlorierte und hydroxylierte Derivate der Insektizide identifiziert (Abb. 4).

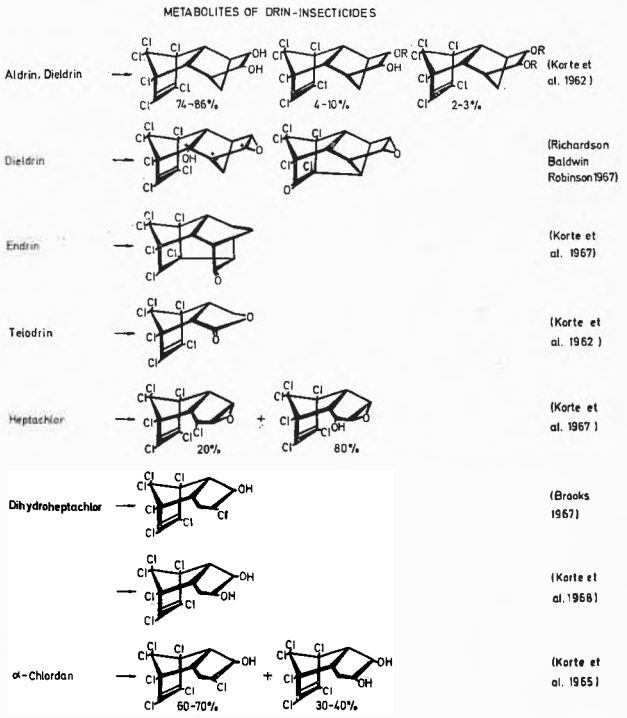


Abb. 4

Bis zum vergangenen Jahr war über den enzymatischen Abbau von Cyclodieninsektiziden in höheren Pflanzen nichts bekannt. Es war lediglich die Epoxydierung von Aldrin zu Dieldrin und Heptachlor zu Heptachlorepoxyd nachgewiesen worden. Es wurde jedoch angenommen, daß diese Umwandlung durch äußere Einflüsse auf der Blattoberfläche erfolgt.

Am Beispiel von Endrin konnten wir erstmals den Metabolismus in höheren Pflanzen (Weißkohl, Möhren, Tabak und Weizenkeimlinge) zu hydrophilen Produkten nachweisen. Es wurden dabei Metabolismusraten bis zu 30%, bezogen auf die wiedergefundene Radioaktivität, gemessen. Darüber hinaus ergab die Messung der Evaporation, daß höhere Pflanzen Endrin nach der Aufnahme durch Transpiration bzw. Guttation in die Atmosphäre ausscheiden und damit aktiv an der Erniedrigung der Rückstände mitwirken. Ein weiterer Teil des aufgenommenen Insektizids wird als solches bzw. als Metabolite in die Erde ausgeschieden (Abb. 5).

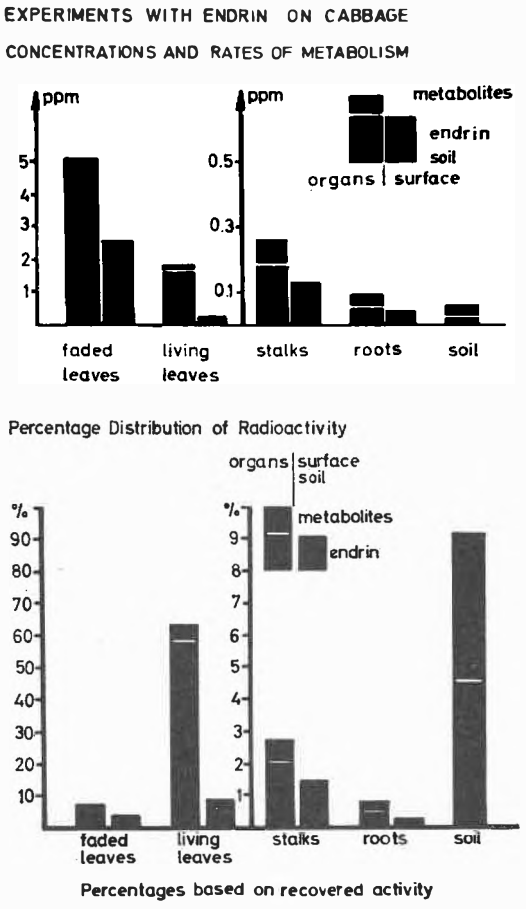


Abb. 5

Verbreitung von Pestiziden in der Umwelt. Einige Daten liegen vor über die Konzentration von Insektiziden – hauptsächlich DDT und Dieldrin – in Luft und Flüssen. Aus diesen Daten ergibt sich, daß bereits etwa 10% des täglich von der Bevölkerung aufgenommenen DDT und Dieldrin aus der Atemluft und dem Trinkwasser stammen.

Chemische Veränderungen durch atmosphärische Bedingungen. Die chemische Veränderung von Pestiziden in Gegenwart von Sauerstoff, Feuchtigkeit und Licht ist bisher nur ungenügend untersucht. Photoumlagerungsprodukte sind von Dieldrin und Endrin bekannt. Photodieldrin, welches wir bei UV-Bestrahlung in hoher Ausbeute erhielten, ist wesentlich toxischer als Dieldrin (Abb. 6). Das Photoumlagerungsprodukt von Endrin,

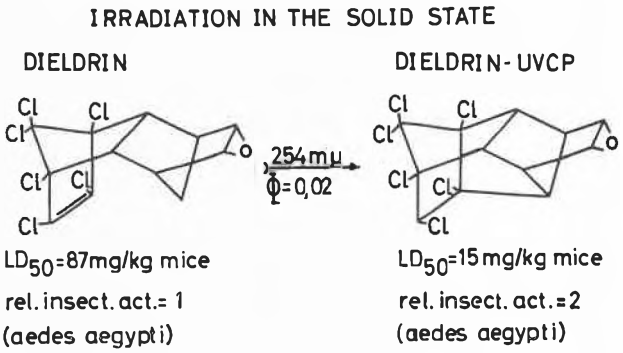


Abb. 6

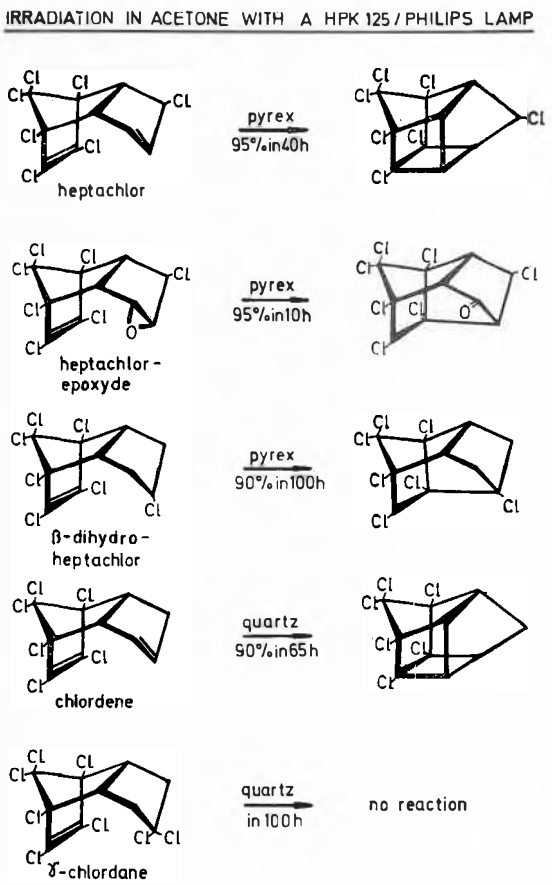


Abb. 7

ein Halbkäfigketon, das wir auch als Hauptrattenmetaboliten nachwiesen, ist weniger toxisch als Endrin. Bei sensibilisierter Bestrahlung der übrigen Cyclodieninsektizide erhielten wir ähnlich dem Photodieldrin verbrückte Produkte (Abb. 7). Zur Zeit wird untersucht, ob diese Umlagerungsprodukte auch unter natürlichen Bedingungen entstehen. *Autoreferat*

Chronique Chronik Cronaca

Ruzicka-Preis für Chemie. Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1968 Dr. KURT SCHAFFNER, Privatdozent an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, verliehen für seine Arbeit *Über den Mechanismus photochemischer Reaktionen.*

Universität Basel. Der Regierungsrat erteilte unter Verleihung von Titel und Rechten eines außerordentlichen Professors einen Lehrauftrag für Physikalische Chemie an Dr. FABIAN GERSON, Privatdozent an der ETH in Zürich.

Universität Freiburg. Dr. phil. JEAN KERN, bisher Privatdozent, wurde zum Honorarprofessor und Lehrbeauftragten am Institut für experimentelle Physik ernannt.

Universität Zürich. Dr. JOHANNES CARL SOMOGY, Privatdozent für Hygiene und Ernährungsforschung, wurde zum Titularprofessor ernannt. – Dr. DETLEF BRINKMANN hat sich für das Gebiet der Experimentalphysik habilitiert. – Dr. ROLAND LOUIS VON FELLENBERG, zur Zeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department of Biochemistry, Brandeis University, Waltham (Mass., USA), wurde zum Oberassistenten am Institut für Pharmakologie und Biochemie der Veterinärmedizinischen Fakultät gewählt. – Prof. Dr. H. MATZINGER, Assistenzprofessor für Mathematik, wurde entsprechend seinem Gesuch unter Verdankung der geleisteten Dienste auf den 31. August 1968 entlassen.

Eidgenössische Technische Hochschule. Als Inhaber des zweiten Lehrstuhls für Biochemie wurde Dr. med. et rer. nat. WILHELM STOFFEL, ordentlicher Professor für physiologische Chemie an der Universität Köln, gewählt.

† *Prof. Dr. Gertrud Woker.* Im Alter von 90 Jahren ist Prof. Dr. phil. GERTRUD WOKER gestorben. Vor ihrem Eintritt in den Ruhestand hatte sich die Verstorbene als Extraordinaria für Geschichte der Chemie und Physik sowie physikalisch-chemische Biologie an der Universität Bern einen Namen gemacht.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 31. Oktober: Prof. Dr. HERMANN SCHILDKNECHT (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Das hydratisierte Elektron als einfachstes chemisches Reagens. – 14. November: Prof. Dr. CHRISTOPH RÜCHARDT (Institut für organische Chemie der Universität Münster/Westfalen), Neues aus der Chemie organischer Persäureester (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Oktober: Dr. H. R. VON GUNTEN (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Verteilung von Masse und Ladung bei der Kernspaltung. – 8. November: Prof. Dr. H. P. BOEHM (Universität Heidelberg), Die Chemie der Festkörperoberflächen (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 29. Oktober: Prof. Dr. CHARLES SADRON (Centre de Biophysique Moléculaire, Orléans), Sur les propriétés physico-chimiques des macromolécules biologiques. – 12. November: Dr. E. MOOSER (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève), Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen Bindung (jeweils 17.15 Uhr im Chemischen Institut der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 6. November: Dr. E. MOOSER (Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève), Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen Bindung. – 20. November: Dr. B. L. SHAW (School of Chemistry, The University of Leeds, England), Allylic and Related Complexes of Transition Metals (jeweils 18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 7. November: Dr. EDITH WEYDE (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Stabilität von Silberbildern. – 21. November: dipl. Ing.-Chem. K. REBER (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Radioaktive Austauschversuche an photographischen Systemen (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f des Photographischen Instituts der ETH).

Société Vaudoise de Sciences Naturelles, Section de Chimie. 30. Oktober: Professor CHARLES SADRON (Directeur du Centre de Biophysique Moléculaire, Orléans), Titel noch unbekannt.

ILMAC 68. Die ILMAC 68, 4. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, die vom 9. bis 14. September 1968 in Basel in den Hallen der Mustermesse stattfand, hat die stetig aufsteigende Linie der bisherigen Veranstaltungen von 1959, 1962 und 1966 erfolgreich fortgesetzt: Wie sich im Vergleich zur ILMAC 66 die Zahl der Aussteller und die belegte Standfläche erhöhten, so hat auch die Zahl der Besucher mit 23000 Eintritten jene von 1966 überschritten. Das parallel zur Messe durchgeführte 2. Schweizerische Treffen für Chemie, zu dessen Vortragsprogramm neun schweizerische Fachgesellschaften beigetragen haben, wurde von 1200 Teilnehmern aus 24 Ländern besucht. Die vom Schweizerischen Chemiker-Verband veranstalteten Vorträge über «Moderne Methoden der Stofftrennung» sollen in den ersten Monaten des Jahrganges 1969 der *Chimia* abgedruckt werden. Die 5. ILMAC wird – wiederum in Verbindung mit Vortragstagungen – im Herbst 1971 in Basel durchgeführt werden.

Vortragstagung über Organozinn-Verbindungen. Das Zinn-Informationsbüro in Düsseldorf in Verbindung mit dem Tin Research Institute, London, lädt zu dieser Tagung am 14. November 1968 nach Frankfurt am Main ein. Anfragen und Anmeldungen sind erbeten an Dr.-Ing. B. KEYSSELITZ, Zinn-Informationsbüro, Kasernenstraße 13, D-4 Düsseldorf.

Abwasserbiologischer Frühjahrskurs. Der unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN stehende Abwasserbiologische Frühjahrskurs findet als Einführungskurs vom 3. bis 7. März 1969 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München statt. Das Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstraße 37, D-8 München 22.

Mechanismus der Korrosion in und durch Salzschmelzen ist das Thema einer Fachtagung, die als 48. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion am 10. und 11. April 1969 in Düsseldorf von der Arbeitsgruppe «Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte» der Föderation durchgeführt wird. Sie hat zum Ziel, eine eingehende Diskussion neuerer Forschungsergebnisse und betrieblicher Erkenntnisse auf diesem Gebiet herbeizuführen. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Sekretariat, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Postfach 8209, D-4 Düsseldorf 1. Vorträge sind

mit Inhaltsangabe bis zum 31. Oktober anzumelden. Manuskripte müssen bis zum 10. Januar 1969 vorliegen.

Neue Proteinquellen für die menschliche Ernährung. Dieses Symposium findet vom 24. bis 29. November 1968 in Amsterdam statt. Veranstalter sind die Internationale Kommission der Landwirtschafts- und Ernährungsindustrien, das Internationale Permanente Büro für Analytische Chemie und die Niederländische Organisation für Ernährung und Lebensmitteltechnologie. Das Symposium steht unter der Schirmherrschaft der Organisation der Vereinten Nationen für Landwirtschaft und Ernährung, der Weltgesundheitsorganisation und dem Internationalen Kinderhilfsfonds der Vereinten Nationen. Auskunft und Anmeldung bei Commission Internationale des Industries Agricoles et Alimentaires, 18, avenue de Villars, F-75 Paris 7 (France), oder Niederländisches Organisationskomitee des Symposiums, Voorlichtingsbüro Voor de Voeding, Laan Copes Van Cattenburch 44, Den Haag 3 (Niederlande).

Internationale Messe der Chemie- und Erdöltechnik. Vom 22. bis 30. April 1969 wird die Internationale Messe der Chemie- und Erdöltechnik in Earls Court, London, abgehalten. Veranstalter sind die British Chemical Plant Manufacturers Association und der Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment. Gleichzeitig findet die Internationale Technische und Schiffbaumesse statt. Näheres ist zu erfahren durch F. W. Bridges & Sons Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London W. C. 1 (England).

EUCHEM-*Konferenz über Stereochemie.* In der Woche vom 4. bis 10. Mai 1969 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern die 4. EUCHEM-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens am 31. Dezember 1968 an den Präsidenten, Professor A. KJAER. Institute of Organic Chemistry, Technical University of Denmark, Bygning 201, Lyngby (Denmark), zu richten.

2. Internationaler Kongreß über heterozyklische Chemie. Der zweite Internationale Kongreß über heterozyklische Chemie findet vom 7. bis 11. Juli 1969 an der Universität Montpellier (Frankreich) statt. Näheres ist zu erfahren durch Professor R. JAQUIER, Faculté des Sciences de Montpellier, E. N. S. C. M., 8, rue de l'Ecole Normale, Montpellier 34 (France).

3. Internationale Chemieausstellung und Ausstellung Chemischer Apparaturen (MAC *69*) – *20. Internationaler Kongreß «Tage der Chemie 1969».* Als 85. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen werden vom 17. bis 25. Mai 1969 in Mailand diese beiden Veranstaltungen gleichzeitig stattfinden. Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an das Sekretariat der Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, Piazzale Rodolfo Morandi, 2-20121 Milano (Italia).

International Symposium on Isotope Effects. Die Chemical Society, London, organisiert dieses Symposium vom 8. bis 10. Juli 1969 in York (England). Vorträge können bis zum 1. Februar 1969 angemeldet werden bei Dr. JOHN F. GIBSON, Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London W1V OBN (England), wo auch jede weitere Auskunft erteilt wird.

Internationales Jahrbuch Chemische Industrie. Die 17. Ausgabe 1968 des bekannten, im Verlag Vogt-Schild AG, Solothurn, erscheinenden Jahrbuches ist der 4. ILMAC, Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, in Basel gewidmet. Im ersten Teil des Heftes sind 11 Aufsätze aus den Gebieten der Verfahrenstechnik und Laboratoriumstechnik abgedruckt, ferner ein Verzeichnis wissenschaftlicher und technischer Vereinigungen. Im zweiten Abschnitt werden sämtliche Autoreferate der Vorträge des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie wiedergegeben, und im 3. und 4. Teil finden sich zahlreiche Hinweise auf Firmen und ihre Produkte, was das 152 Seiten starke, sehr gut präsentierende Heft außerdem zu einem wertvollen Ratgeber macht. Der Preis beträgt Fr. 9.50.

Der Jahresbericht 1966 der Europäischen Föderation Korrosion ist erschienen. Er ist in drei Teile gegliedert: I. Bericht des Generalsekretariats, II. Tätigkeitsberichte der Mitgliedvereine, III. Überblick über europäische Forschungsinstitute, die auf dem Korrosionsgebiet arbeiten. Die Jahresberichte der Europäischen Föderation Korrosion sind nicht durch den Buchhandel zu beziehen. Interessenten wollen sie beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Büro Frankfurt am Main, Postfach 970146, anfordern. Der Preis beträgt für Mitglieder der der Föderation angeschlossenen Vereine DM 35,–, sonst DM 70,–, zuzüglich Versandspesen.

Neue Zeitschrift. Beim Verlag Elsevier Sequoia S. A. in Lausanne ist kürzlich das erste Heft der neuen Zeitschrift *Organometallic Chemistry Reviews, Section B, Annual Surveys* als Fortsetzung der früher jährlich veröffentlichten Buchserie von SEYFERTH und KING erschienen. Der Abonnementspreis beträgt Fr. 83.50. Seit dem 1. Januar dieses Jahres werden im Verlag Elsevier Sequoia S. A. in Lausanne auch die folgenden, früher von Elsevier, Amsterdam, herausgegebenen Zeitschriften verlegt: *Organometallic Chemistry Reviews, Section A, Subject Reviews. – Journal of Organometallic Chemistry. – Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – Journal of the Less-Common Metals. – Materials Science and Engineering. – Powder Technology. – Thin Solid Films. – Wear-Usure.* Für Auskunft und Abonnemente wende man sich an den Verlag Elsevier Sequoia S. A., P. O. Box 851, 1001 Lausanne.

Jubiläum bei Carl Zeiß, Oberkochen. Die Abteilung für optische Meßinstrumente der Firma Carl Zeiß in Oberkochen kann auf ihr 75jähriges Bestehen zurückblicken. Aus diesem Anlaß hat die Firma einen gediegenen Gedenkband herausgegeben, der neben einem einleitenden Artikel über den Werdegang der Meßabteilung 29 Aufsätze verschiedener Autoren über die Entwicklung und Anwendungsmöglichkeiten neuerer Meßgeräte umfaßt. Der 168 Seiten starke Band mit zahlreichen, zum Teil farbigen Abbildungen soll zum weiteren Erfahrungsaustausch der Firma mit den Benutzern von Zeiß-Geräten anregen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Barbé Robert, stud. chem., 36, rue de Bourgfelden, F-68 Wegenheim
Baumann Rudolf, stud. chem., Spielmatte 41, 3800 Unterseen
Bonetti Renato, stud. chem., Mattenstraße 70 B, 3138 Uetendorf
Emch Hans, stud. chem., Weid, 3126 Kaufdorf
Hättenschwiler Werner, stud. chem., Hardstraße 18, 4127 Birsfelden
Kovâts E. Dr., PD, Institut de Chimie-physique de l'ÉPUL, 31, avenue des Bains, 1007 Lausanne
Kunz Hermann, stud. chem., Meisenweg 4, 2555 Studen
Müller Thomas, stud. chem., Weststraße 10, 4800 Zofingen
Pieri Markus, stud. chem., Winkelriedstraße 65, 3014 Bern
Riechsteiner Anton, stud. chem., Grabenweg, 6130 Willisau
Rust Pierre, stud. chem., route de Bâle, 2800 Delémont
Schaffer Ewald, stud. chem., Pfarrhausweg 13, 3604 Thun
Waldy Arthur, stud. chem., 33, rue d'Allschwil, F-68 Hegenheim

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 Juli 1968, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung		Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
	Kapitel	Juli 1968	Total Jan.-Juli 1968	Juli 1967	Total Jan.-Juli 1967	Juli 1968	Total Jan.-Juli 1968	Juli 1967	Total Jan.-Juli 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4406	32432	3197	27869	21588	123921	16523	107902
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	108829	709326	84562	610114	66276	384077	52063	372851
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	77579	455727	50407	383724	13106	88077	10284	72310
Düngemittel	*31a*	72	1273	106	1304	8715	33445	5992	30236
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	77377	446212	53664	386129	15394	89487	12236	82972
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	15348	95305	12545	86015	8178	50930	6070	45837
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	7971	47253	5267	38392	5523	33877	4065	30248
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	689	4714	674	4670	1726	12757	1262	10705
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	330	2129	366	2797	719	3220	411	3290
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	64	392	57	326	914	5054	666	4053
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	19445	151555	12653	140707	10746	71260	9004	64384
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	20440	117387	15232	108225	36304	220007	29834	206184
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. *e*	4545	29239	4061	27413	20618	117677	20026	118630
Total		337095	2092944	242791	1817685	209807	1233789	168436	1149602
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 38,8%	+ 15,1%			+ 24,6%	+ 7,3%		

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18 – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1968, kumulativ für Januar bis Juli 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1968	Juli 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1967
Maschinen und Apparate	343 130	22,5	2 101 702	278 770	23,1	1 880 420
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	107 685	7,1	594 563	74 820	6,2	499 562
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	61 170	4,0	401 492	51 185	4,2	359 931
Diverse Fahrzeuge	10 891	0,7	74 151	8 196	0,7	55 107
Diverse Metalle	87 535	5,7	594 315	71 294	5,9	512 453
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	57 634	3,8	401 070	47 719	4,0	300 260
Uhren	174 025	11,4	1 209 369	162 317	13,5	1 173 198
Chemische Erzeugnisse	**337 095**	**22,1**	**2 092 944**	**242 791**	**20,1**	**1 817 685**
Textilien*	121 264	8,0	847 081	104 582	8,7	791 004
Erzeugnisse übriger Industrien	224 888	14,7	1 321 896	164 379	13,6	1 097 547
Total	1 525 317	100,0	9 638 538	1 206 053	100,0	8 487 167
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 26,5 %		+ 13,6 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juli 1968	Juli 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Juli 1967
Maschinen und Apparate	203 405	11,4	1 136 455	157 142	10,8	1 068 889
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	90 146	5,0	568 556	62 789	4,3	473 502
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	36 617	2,0	230 792	32 067	2,2	224 136
Diverse Fahrzeuge	202 480	11,3	1 176 295	96 183	6,6	935 177
Diverse Metalle	186 211	10,4	1 114 808	159 704	10,9	1 117 993
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 743	2,8	427 566	42 061	2,9	405 251
Uhren	8 491	0,5	61 642	7 663	0,5	58 478
Chemische Erzeugnisse	**209 807**	**11,7**	**1 233 789**	**168 436**	**11,5**	**1 149 602**
Textilien*	136 506	7,6	987 904	128 028	8,8	1 001 252
Erzeugnisse übriger Industrien	668 231	37,3	4 136 538	606 102	41,5	3 906 322
Total	1 791 637	100,0	11 074 345	1 460 175	100,0	10 340 602
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 22,7 %		+ 7,1 %			

* Ohne Position 5910.01

Jugoslawien

In Jugoslawien sind weitere Änderungen in den Warenkategorien der Einfuhrlisten verfügt worden. Diese Änderungen bringen eine weitere Restriktion der Einfuhrliberalisierung und betreffen u.a. auch verschiedene chemische Erzeugnisse sowie Ferrolegierungen.

Malaysia

Gemäß einer Bekanntmachung des Controller of Customs wird Malaysia am 1. Januar 1969 das Brüsseler Zolltarifschema einführen.

Singapur

In der *Government Gazette* vom 26. Juli 1968 wurde ein neuer kurzgefaßter Zolltarif veröffentlicht, der alle seit dem 5. April 1967 erfolgten Zolltarifänderungen enthält.

Ceylon

Das Finanzministerium hat einen neuen Zolltarif veröffentlicht, der am 3. August 1968 in Kraft getreten und nach dem Brüsseler Zolltarifschema aufgebaut ist.

Syrien

Wie der Direktor der staatlichen Pharmex erklärte, hat die nunmehr staatliche «Thameco» den Vertrieb der von ihr erzeugten Produkte aufgenommen.

Chile

Die chilenische Zentralbank verfügte am 8. August 1968, daß Einfuhrregistrierungen in der gleichen Währung zu beantragen sind, in der mit dem Lieferanten die Einfuhr vertraglich vereinbart wurde. Damit wurde die Bestimmung, gemäß der die Einfuhrregistrierung in der Währung des Ursprungslandes zu erfolgen hatte, aufgehoben.

Senegal

Mit Wirkung ab 1. Juni 1968 wurden alle wert- und mengenmäßigen Beschränkungen bei der Einfuhr von Waren aus den EWG-Staaten aufgehoben. Hiervon sind Waren ausgenommen, deren Einfuhr auch aus anderen Ländern verboten oder Sonderbestimmungen unterworfen ist.

Israel

In die Liste der Waren, für welche Einfuhrlizenzen ohne mengenmäßige Beschränkung erteilt werden, sind u.a. folgende Produkte aufgenommen worden: natürliche Calciumphosphate, natürliche Calciumaluminiumphosphate, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Natrium- und Calciumacetat bzw. -propionat in Pulverform, Dicalciumorthophosphat, mineralische oder chemische Phosphatdüngemittel, bestimmte Kalidüngemittel.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Vol. 1. Edited by I. WENDER and P. PINO. XIV + 517 pages. Interscience/Wiley, New York/London/Sydney 1968. Fr. 100.–. – The editors have embarked on a two-volume voyage in that area of organometallic chemistry which encompasses the transition metal carbonyls. Their objective is to present a detailed account of what is known about these compounds and to stimulate research in this field, particularly by the organic chemist. – The first volume commences with a comprehensive and authoritative coverage of the preparation, structure and chemical properties of the metal carbonyls and their derivatives by CALDERAZZO, ERCOLI and NATTA. The next two sections by HÜBEL and HOOGZAND describe the preparation of organometallic derivatives from metal carbonyls and acetylenes and the cyclic condensation ot the latter. The fourth section by HECK treats of the alkyl and acyl metal carbonyls and some organic syntheses resulting from the insertion of carbon monoxide into the cobalt-carbon bond. The final section deals with reactions between nitrogen compounds and carbon monoxide by ROSENTHAL and WENDER who judiciously include a short summary of progress to date (literature coverage into early 1967) of the fascinating problem of chemical nitrogen fixation .– The authors of this volume have done industrial and academic scientists a considerable service in presenting this information in a well-written and authoritative manner. The obvious enthusiasm of the editors toward their work is projected throughout the book. The importance of this chemistry in homogeneous and heterogeneous catalysis is made apparent. It remains then to say that this first volume is warmly recommended and that this reviewer looks forward to the second.

H. H. Zeiß

Chemie. Gesetze, Formeln, Übersichten. Von G. LUDWIG und W. STEINER. 2., durchgesehene Auflage. 392 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967. Gebunden MDN 12,90.– Das vorliegende Werk ist, wie sein Titel angibt, nicht etwa ein Lehrbuch, sondern soll eine Art «Wissensspeicher» sein. Die Absicht der Autoren ist, die wesentlichen Fakten des zu vermittelnden Wissens in knapper, übersichtlicher Form zusammenzufassen, um dem Leser einen Überblick über das gesamte Gebiet der Chemie zu vermitteln. Das Buch wendet sich an Chemiefacharbeiter aller Branchen, an Laboranten, aber auch an Schüler höherer Schulen und Chemielehrer. – Es besteht kein Zweifel, daß ein Bedürfnis für ein Werk dieser Art besteht. Es könnte ein außerordentlich wertvolles Unterrichtshilfsmittel sein und würde gleichzeitig dem Praktiker als Nachschlagewerk dienen. Trotz des klaren, übersichtlichen Aufbaues vermag aber das vorliegende Buch den heutigen Ansprüchen nicht zu genügen. Zwar findet man darin viele wissenswerte Angaben über Eigenschaften, Herstellung und Verwendung der Elemente und ihrer Verbindungen (wobei dem Zweck des Buches entsprechend auch technologische Anwendungen gebührend berücksichtigt werden); viele theoretische Abschnitte sind jedoch in einer veralteten Weise dargestellt oder gar unrichtig. Als Beispiele solcher Mängel seien erwähnt: die ausschließliche Verwendung des Bohr-Modelles für das Atom, die ebenfalls ausschließlich verwendete ARRHENIUS-Terminologie für Säuren und Basen (welche nicht nur unzweckmäßige Definitionen, wie z.B. «alle Basen bestehen aus Hydroxidionen und dem Basenrest», sondern auch eine unrichtige Behandlung der Hydrolyse mit sich bringt), die Erklärung der Elektrodenvorgänge mit «Sekundärreaktionen»; u.a. Sätze wie «alle Verbindungen bestehen aus Molekülen» dürfen auch dann nicht in einem solchen Buch stehen, wenn wenige Zeilen später darauf hingewiesen wird, daß diese Definition für Ionenverbindungen nicht anwendbar ist. In bezug auf Nomenklatur und Rechtschreibung hingegen sind die Autoren «überkonsequent», etwa wenn sie von Äthansäure oder Butandisäure (statt Essig- bzw. Bernsteinsäure) sprechen und Caesium oder Calcium als Zäsium und Kalzium schreiben. *H.R. Christen*

Biochemical Preparations, Vol. 12. Herausgegeben von W.E.M. LANDS. X + 152 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 80 s. – *Biochemical Preparations* ist eine Vorschriftensammlung zur Herstellung von Substanzen, die bevorzugt in der biochemischen Forschung Verwendung finden. Der Aufbau der Sammlung entspricht dem Analogon für die organische Chemie, den *Organic Syntheses*. Schon bei der Besprechung früherer Bände sind die Klarheit des Textes und die vorzügliche Ausarbeitung der Vorschriften hervorgehoben worden. – Der 12. Band beschreibt die folgenden Substanzen und Reaktionen: Sedoheptulose-7-phosphat, Chondroitin-Schwefelsäureester B, Reinigung von käuflichem Heparin, Fibrinogen, Trypsin gebunden an ein Kopolymeres aus Maleinsäure und Äthylen, Trypsin- und α-Chymotrypsin-Inhibitor isoliert aus Sojabohnenmehl, D-Aminoxidase, Myoglobin, Protein aus der Membran von Mitochondrien, Acyl-übertragenes Protein (ACP) aus *Escherichia coli*, die enzymatische Veresterung von Coenzym A mit Fettsäuren, Veresterung von Carnitin mit Fettsäurechloriden, Isolierung von Äthanolaminglyceriden aus Rinderhirn, Östriol-16-glucuronid durch Isolierung aus Schwangernharn; Partialsynthese von 20α- und 20β-Hydroxypregnen-4-on-(3), S-Benzhydryl-L-cystein, Isolierung von Chorismin-Säure, Glycyl-L-aspartyl-L-seryl-glycin, ^{13}C-Harnstoff, Cytidin-2′,3′-monophosphat; Isolierung der Ribonukleinsäure aus Tabakmosaikvirus, Partialsynthese von Desoxypyridoxal, Partialsynthese von Aquocobalamin, 5′-Desoxyadenosylcobalamin (Coenzym B_{12}), Partialsynthese von Methylcobalamin. *O. Schindler*

An Introduction to Physical Organic Chemistry. Von E.M. KOSOWER. XVI + 503 Seiten. Verlag John Wiley, New York/London 1968. Gebunden 115 sh. – Seit dem klassischen Werk von L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, das 1940 erschien, haben J. HINE und K.B. WIBERG Bücher mit dem gleichen Titel geschrieben. Ihnen schließt sich nun E.M. KOSOWER mit einer «Einführung» an. Es ist naheliegend, KOSOWERS Monographie mit ihren Vorgängern zu vergleichen. Daß HAMMETTS Buch für jene Zeit einen genialen Schritt nach vorwärts bedeutete, ist wohl erst zehn oder fünfzehn Jahre später klar erkannt worden. HINE führte diese Linie unter Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse erfolgreich weiter, WIBERG erweiterte sie in Richtung semi-empirischer Methoden der Quantenchemie. Wo liegt das Schwergewicht von KOSOWERS Buch? Erwartungsgemäß behandelt er Lösungsmitteleffekte auf breiterer Basis als andere Autoren, da er selbst wesentliche Beiträge zu diesem Problemkreis lieferte. In diesem Zusammenhang kommt jedoch die neuere Entwicklung unserer Kenntnisse über hydrophobe Wechselwirkungen bei KOSOWER viel zu kurz. Das gleiche gilt für andere in der physikalisch-organischen Chemie wichtigen Problemkreise: In einer Einführung dürfen z.B. kinetische Isotopeneffekte nicht so oberflächlich behandelt werden, wie dies auf S. 23–24 für die primären, auf S. 219 für die sekundären Effekte der Fall ist. Gerade, weil sich das Buch betont an Studenten wendet, sollen nicht nur Phänomene als solche, sondern auch ihre – meist physikalische – Basis erläutert werden. Aus ähnlichen Überlegungen heraus erscheint ein solches Lehrbuch kaum der richtige Ort, um die heute üblichen mechanistischen Bezeichnungen für Substitutionen (S_N1, S_N2, S_E2 usw.) durch eine neue Nomenklatur zu ersetzen. Dem an sich guten Vorschlag von KOSOWER könnte mit mehr Erfolgswahrscheinlichkeit auf anderem Wege in der wissenschaftlichen Welt zum Durchbruch verholfen werden, wie Beispiele auf verwandten Gebieten zeigen (etwa die Nomenklatur für Chiralitätszentren). Bei der Nomenklatur von Carbonium-Ionen zitiert der Autor G.A. OLAHS Bezeichnungen so, daß der nicht vertraute Leser den Eindruck bekommt, OLAHS Benennungen seien nicht üblich. Es ist jedoch gerade umgekehrt: OLAHS, nicht aber KOSOWERS Nomenklatur ist richtig! Größere Sorgfalt hätten auch Tabellen, Formeln und Gleichungen verdient, wo Zeilen und Formelnummern verrutscht (S. 28, 249, 269–71) oder Gleichungen nicht exakt formuliert sind (S. 387). Trotz dieser kritischen Bemerkungen wird das Buch einem mechanistisch interessierten Leser viele Anregungen geben, weil es über eine große Zahl von modernen Arbeiten referiert. Abgesehen vom Kapitel über Lösungsmitteleffekte setzt es aber Kenntnisse vieler Grundprinzipien voraus, die hier nur oberflächlich behandelt werden. *H. Zollinger*

Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions, Vol. III: *Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth.* 2nd Edition. Edited by M. DUB. XX + 925 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Fr. 108.–. – This work completes the three-volume series on *Organometallic Compounds.* Vol. I, covering the *Transition Metal Compounds;* and Vol. II, the *Compounds of Germanium, Tin and Lead,* have been reviewed in *Chimia 21* (1967) 270 and *ibid.*, 481, respectively. This series is a «Beilstein» reference source in these areas of organometallic chemistry and is useful as such. – This final volume deals with the derivatives of arsenic, tin and lead containing at least one metal-carbon bond. Complete information on the organic compounds of the three metals is given with respect to methods of synthesis, physical properties and chemical reactions. In addition, data include biological activity and uses; pharmacological properties and medicinal applications are, however, excluded. Compounds of each element are divided into three main groups. The first two groups deal with the trivalent and pentavalent species and within these groups the compounds are arranged in the order of decreasing number of organic ligands. The third group treats of the heterocycles containing the tri- or pentavalent elements and are listed in the order of increasing ring size. An extensive Bibliography and a citation of Review Publications and Monographs complete the volume. Literature coverage extends from 1937 to 1964. – The objective of this compilation has been to provide a comprehensive, non-critical source of information for specific areas of organometallic compounds. This has been achieved. *H.H. Zeiß*

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/2: *Betriebsüberwachung mit Dokumentation und Patentrecht.* Bearbeitet von HERTHA BUCHHOLZ-MEISENHEIMER. Herausgegeben von W. FOERST. VIII + 677 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1968. Gebunden DM 160,–. – Der neue in sich abgeschlossene Band, an dessen Abfassung dreißig Autoren mitgewirkt haben, widmet sich der Betriebsüberwachung, deren reibungsloses Funktionieren für den flüssigen und reproduzierbaren Ablauf aller Fabrikationsphasen von entscheidender Wichtigkeit ist. Der Abschnitt «Meßverfahren im Betrieb» (120 S.) setzt sich mit der Ermittlung wichtiger Zustandsgrößen, mit den physikalischen und chemischen Analysenverfahren und der für diese entwickelten neuzeitlichen Instrumentation auseinander. – Auf die Problematik der «Regelungstechnik» (132 S.), die heute als Grundlage jeder betrieblichen Automation im Mittelpunkt des Interesses steht, wird ausführlich eingegangen. – In den zwei bemerkenswerten Kapiteln über «Luftreinhaltung» (96 S.) und «Abwasser» (57 S.) befassen sich die Autoren eingehend mit Fragen, von deren befriedigenden Lösung die Existenz manches Betriebes maßgeblich abhängt. – Es ist zu begrüßen, daß auch das hochaktuelle Thema «Dokumentation» (39 S.) im Licht der neuesten Erkenntnisse zur Darstellung gelangt. Auch die Abhandlung über «Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrecht» (31 S.) ist als Ergänzung des Werkes willkommen.

Vom Standpunkt der Betriebsüberwachung verdienen die Abschnitte über «Arbeitsschutz» (26 S.) und «Gewerbetoxikologie» (34 S.) besondere Beachtung. «Staubexplosionen und ihre Verhütung» finden darüber hinaus besondere Erwähnung. Auf die Notwendigkeit nach ausreichendem Schutz aller Betriebsangehörigen durch systematische Bestrebungen zur Herabsetzung der Unfallrisiken kann nie genug hingewiesen werden. Die Kapitel «Rechnen mit Rechenautomaten» (eine Einführung in das Programmieren) und «Statistische Methoden bei der Planung und Auswertung von Versuchen» (60 bzw. 25 S.) zeigen die Bedeutung der Mathematik für das unaufhaltsame Vordringen der Chemie. Die Methoden der mathematischen Statistik haben sich in kaum mehr als zwanzig Jahren aus den ersten Anfängen der Großzahlforschung zu einem der leistungsfähigsten Hilfsmittel der Wissenschaft und Technik entwickelt. Ingenieuren, Chemikern und Physikern in chemischen Unternehmen ist das Studium des neuen ULLMANN-Bandes nachdrücklich zu empfehlen. Sie werden ihn mit Gewinn zu Rate ziehen, wenn sie sich mit Aufgaben aus dem Gebiet der Betriebsüberwachung auseinanderzusetzen haben. *H. Ammann*

Industrielle Mikrobiologie. Von H.-J. REHM. XII + 643 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1967. Gebunden DM 138,–. – Das Buch füllt eine Lücke im deutschen Sprachgebiet, wo es bisher nur eine deutsche Übersetzung der *Industrial Microbiology* von PRESCOTT und DUNN nach der 2. Auflage von 1949 gab. Wie rasch die Entwicklung während der verstrichenen achtzehn Jahre verlief, mögen einige Stichworte aus dem «Rehm» 1967 zeigen, die man vergeblich im «Prescott / Dunn» 1949 suchen würde: Aminosäureproduktion; Cobamide; Dextran; Gibberelline; Kohlenwasserstoffe; Kontinuierliche Kultur; Steroidtransformationen; Tetracycline; von «mikrobiologischen Problemen der Raumfahrt», wie hier eine Kapitelüberschrift lautet, gar nicht zu reden. – Darüberhinaus dürfte es schwerfallen, ein anderes Buch in irgendeiner Sprache zu nennen, welches das gesamte Gebiet der technischen Mikrobiologie auf ähnlich einheitliche, ausgewogene, umfassende und die neueste Literatur mit großer Vollständigkeit berücksichtigende Art behandelt. Es ist primär als Lehrbuch gedacht, wie seine Entstehung aus Vorlesungen, die Bibliographie oder das Geleitwort von S. WINDISCH bezeugen. Doch wird es für weite Kreise von Mikrobiologen, Biologen, Biochemikern, Chemikern, Lebensmittelchemikern und Technikern als eigentliches Handbuch dienen können. – Da es sich um ein enzyklopädisches Werk handelt, ist die Reihenfolge der 34 Kapitel des speziellen Teils willkürlich. Ob eine andere Zusammenfassung von Kapiteln zu größeren Abschnitten als die hier gewählte die Orientierung erleichtert hätte, bleibe dahingestellt. Jedenfalls kann man sich anhand des sehr detaillierten Sachverzeichnisses leicht zurechtfinden. Innerhalb der Kapitel wird, soweit es sich um Verfahren der industriellen Mikrobiologie, also Gärungen, handelt, stets das gleiche Einteilungsschema angewandt: Allgemeines, Mikroorganismen, Chemie und Biochemie, Herstellungstechnik, Aufbereitung, Anwendung. Die Ausstattung mit Formel- und Fließschemata, Figuren und Tabellen ist ausgezeichnet. Fehler sind höchst selten und werden sich bei künftigen Auflagen oder Übersetzungen in andere Sprachen leicht ausmerzen lassen. *L. Ettlinger*

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.– .– Im ersten Band des umfangreichen Werkes beschreiben nahezu 60 Autoren, was über die Mechanismen der biologischen Wirkung der wichtigsten Antibiotika bekannt ist. Natürlich ist man noch weit von einer endgültigen Lösung dieses vielschichtigen Problems entfernt. Deshalb ist eine Zusammenfassung und kritische Sichtung des bisher Erreichten äußerst nützlich. Den Herausgebern ist dies ausgezeichnet gelungen, vor allem dadurch, daß sie für die Behandlung der einzelnen Stoffe und Stoffgruppen kompetente Forscher verpflichten konnten. Es ist nicht möglich, in einer kurzen Rezension die Aufsätze im einzelnen zu würdigen. Es werden nur Antibiotika berücksichtigt, für die eine begründete Wirkungsweise vorliegt. Klinische und industrielle Aspekte wurden bewußt weggelassen. Eine Ausnahme ist der hervorragende Beitrag von J. L. STROMINGER über die enzymatischen Reaktionen bei der Synthese der bakteriellen Zellwand, wenn sie durch die Penizilline, Cephalosporine oder andere antibakteriell wirksame Stoffe beeinflußt ist. – In Addenda wird auch die neueste Literatur berücksichtigt. Sehr nützlich ist eine Liste der Antibiotika, in der sie nach ihrer Wirkungsweise geordnet sind. – Der zweite Band ist der Biosynthese einer größeren Anzahl von Antibiotika gewidmet. Auch diese Beiträge, die von 34 Autoren stammen, sind klar, knapp, mit zahlreichen Strukturformeln versehen und durch viele Literaturzitate belegt abgefaßt. Mikrobielle Stoffwechselprodukte, die keine ausgesprochene biologische Aktivität aufweisen, sind nicht berücksichtigt. Diese bewußte Beschränkung ist verständlich, vom biosynthetischen Standpunkt aus aber schade, da sich oft nur so interessante Zusammenhänge aufdecken lassen. – Während sich der erste Band eher an den Biologen wendet, wird der zweite Band eher das Interesse des Naturstoffchemikers erwecken. Ein gutes Sachregister und ein Index der Organismen bilden den Abschluß. – Beide Bände werden allen, die sich in irgendeiner Weise mit Antibiotika befassen, äußerst nützliche Dienste leisten. Druck und Ausstattung sind ausgezeichnet. *Ch. Tamm*

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. – Das vorliegende Bändchen der Thiemig-Taschenbuchreihe bespricht in prägnanter Weise die heute gebräuchlichen Verfahren zur Aufbereitung, Lagerung und Beseitigung radioaktiver Abfälle. Es baut dabei au den Bestimmungen für den Strahlenschutz in der Bundesrepublik Deutschland auf. Dadurch und durch die oft bei uns ganz anders gelagerten Verhältnisse lassen sich nicht alle beschriebenen Maßnahmen und Verfahren vorbehaltlos auf die Schweiz übertragen. Das Buch wurde vor allem für den Neuling auf diesem heute durch den zunehmenden Einsatz von Kernkraftwerken ständig an Bedeutung gewinnenden Gebiete geschrieben; eine rasche Einarbeitung wird durch die vielen Literaturhinweise erleichtert. Etwas vermißt wird, daß dem Erzeuger kleiner Mengen radioaktiver Abfälle (kleine Isotopenlaboratorien, kleine Universitätsinstitute usw.), der sich keine der sehr teuren Entaktivierungsanlagen leisten kann, zu wenig gezeigt wird, wie er sein Abfallproblem lösen kann.
H. R. von Gunten

Indolalkaloide in Tabellen. Ergänzungswerk. Von M. HESSE. 249 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 70,–. – Von allen Alkaloidklassen dürften sich im vergangenen Jahrzehnt diejenigen der Indolabkömmlinge am meisten entwickelt haben. Dies nicht nur der Zahl der isolierten Stoffe nach, sondern auch in der Entdeckung neuartiger Strukturtypen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß das 1964 erschienene Tabellenwerk von HESSE einer Ergänzung bedarf. Beide Bände zusammen berücksichtigen 785 Alkaloide mit bekannter (574) und unbekannter (211) Struktur. Den eigentlichen Tabellen, die neben den physikalischen Daten die Strukturformel, Angaben über das Vorkommen und einen umfassenden Literaturnachweis enthalten, ist eine Einleitung vorangestellt, in der Fragen der Nomenklatur und der Einteilung usw. diskutiert werden. Das sorgfältig redigierte Tabellenwerk wird nicht nur dem Spezialisten gute Dienste leisten, sondern sich auch als allgemeines Nachschlagewerk bewähren. Ein Summenformelregister, Molekulargewichtsverzeichnis, Pflanzenverzeichnis und Sachregister erleichtern das rasche Auffinden der benötigten Angaben.
Ch. Tamm

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel. Von R. HEISS. VIII + 163 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 27,–.

Cryogenic Properties of Polymers. Herausgegeben von T. T. SERAFINI und J. L. KOENIG. X + 302 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 13.75.

Preparative Inorganic Reactions, Vol. 4. Herausgegeben von W. L. JOLLY. VI + 301 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York / London 1968. Gebunden 131 s.

Pyridoxal Catalysis: Enzymes and Model Systems. Proceedings of the 2nd International Symposium on Chemical and Biological Aspects of Pyridoxal Catalysis, Moskau 1966. Herausgegeben von E. E. SNELL, A. E. BRAUNSTEIN, E. S. SEVERIN und YU. M. TORCHINSKY. XII + 770 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York / London 1968. Gebunden 176 s.

Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds. Von O. A. REUTOV und I. P. BELETSKAYA. XII + 466 Seiten. North-Holland, Amsterdam 1968. Gebunden Hfl. 70.–.

Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV/4: *Uranium* (compléments). Publié sous la direction de P. PASCAL. XLI + 1214 pages. Masson, Paris 1968. Relié 350 F.

Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII/1: *Carbone.* Publiée sous la direction de P. PASCAL. XL + 1044 pages. Masson, Paris 1968. Relié.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 8: *Keratin to Modacrylic Fibers*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 839 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s, Subskriptionspreis 350 s.

Analysis in the Chemical Industry. Von L. A. HADDOCK. XII + 220 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 35 s.

Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. Von S. W. BENSON. XII + 223 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 94 s.

Introduction to Magnetochemistry. Von A. EARNSHAW. X + 115 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 37 s 6 d.

Strategy of Process Engineering. Von D. F. RUDD und C. C. WATSON. XXIV + 466 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 132 s.

Molecular Crystals. Von J. L. und MARISA AMOROS. XXII + 479 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 210 s.

Practical Heterocyclic Chemistry. Von A. O. FITTON und R. K. SMALLEY. XX + 146 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 35 s.

Biophysikalische Grundlagen von Struktur und Funktion, Band I: *Bausteine und Organisation des biologischen Systems*. Von F. M. SNELL, S. SHULMAN, R. P. SPENCER und C. MOOS. XVI + 199 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Gebunden DM 34,80.

Giftige und explosive Substanzen. Von G. SORBE. Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift *Chemie für Labor und Betrieb*, Band 7. 200 Seiten. Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1968. Kartoniert DM 15,80.

Mass Spectrometry in Science and Technology. Von F. A. WHITE. XVI + 352 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 140 s.

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). Herausgegeben von A. STANDEN. Vol. 15: *Petroleum to Poisons, Economic*. XIV + 923 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s, Subskriptionspreis 350 s.

Radioisotopes in Medicine: In Vitro Studies. Proceedings of a Symposium held in Oak Ridge, November 1967. Herausgegeben von R. L. HAYES, F. A. GOSWITZ und B. E. P. MURPHY. VIII + 753 Seiten. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, 1968. Available as CONF-671111 from Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, Springfield (Virginia 22151, USA). Broschiert $ 3.00.

Language Testing Symposium. A Psycholinguistic Approach. Herausgegeben von A. DAVIES. Language and Language Learning, 21. 214 Seiten. Oxford University Press, London 1968. Broschiert 21 s.

Radical Ions. Herausgegeben von E. T. KAISER und L. KEVAN. X + 800 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 280 s.

Organic Reactions Mechanisms. An Annual Survey covering the Literature 1967. Herausgegeben von B. CAPON, M. J. PERKINS und C. W. REES. X + 512 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 130 s.

Abwasser, Abgas, Schwebestofftechnik. Vorträge des Europäischen Treffens für Chemische Technik 1967. Band 59 der Dechema-Monographien. 350 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Preis für Dechema-Mitglieder DM 46,60, für Nichtmitglieder DM 58,–.

Unternehmensforschung (Operations Research). Vorträge der Achema-Tagung 1967. Band 60 der Dechema-Monographien. 224 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Preis für Dechema-Mitglieder DM 34,–, für Nichtmitglieder DM 42,50.

Meßtechnik – Steuerung und Regelung. Vorträge des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1967. Band 61 der Dechema-Monographien. 250 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Preis für Dechema-Mitglieder DM 36,80, für Nichtmitglieder DM 46,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilblau GR* ist eine neue, leicht grünstichige Blaumarke unserer Dispersionsfarbstoffe für Polyestermaterialien. Das Produkt zeigt ein hervorragendes Egalisierverhalten, insbesondere zum Decken der materialbedingten Streifigkeit von texturierten Artikeln. Sowohl beim Färben wie auch beim Drucken werden gute Licht- und Naßechtheiten erzielt. Zu erwähnen ist ferner die günstige Abendfarbe (Umschlag nach Grün).

® *Terasil-*/® *Cibacetblau R* ist ein neuer blauer Dispersionsfarbstoff von interessanter, leicht rotstichiger Nuance. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen geführt:

Terasilblau R wird zum Färben von Polyesterfaserstoffen und deren Mischungen eingesetzt, wobei die guten Reserveeigenschaften vorteilhaft zur Geltung kommen. Hervorzuheben sind ferner die auch in Kombinationen sehr gute Lichtechtheit und die ausgezeichneten Gebrauchsechtheiten. Die vorzügliche Trockenhitzefixierechtheit ermöglicht die Verwendung des Farbstoffs in Permanent-Preß-Artikeln.

Cibacetblau R eignet sich zum Färben von Substraten aus Acetat- und Triacetatfaserstoffen. Auch hier ist das sehr hohe Echtheitsniveau zu erwähnen.

Im Druck eignet sich der Farbstoff universell für Substrate aus Polyester-, Acetat-, Triacetat oder Polyamidfasern.

® *Terasilgoldgelb 3R* ist ein neuer Dispersionsfarbstoff für das Färben von Polyesterfasern von reiner, rotstichiger Gelbnuance. Der Farbstoff weist sehr gute Gebrauchsechtheiten auf und vermag die materialbedingte Streifigkeit von texturierten Polyesterfasern zu decken. Dank seiner guten Cellulosefaserreserve und dem vorzüglichen Trockenhitzeverhalten ist Terasilgoldgelb 3R für den Einsatz in Permanent-Preß-Artikeln geeignet.

Im Druck läßt sich der Farbstoff auf Substraten aus Polyester-, Acetat-, Triacetat- oder Polyamidfasern applizieren; Färbungen in 1/1 RT sind weiß ätzbar.

® = Registrierte Marke.

® *Terasil-*/® *Cibacetbrillantrosa B* ist ein neuer roter Dispersionsfarbstoff von leicht blaustichiger Rosanuance. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen geführt:

Terasilbrillantrosa B wird zum Färben von Polyesterfaserstoffen und deren Mischungen eingesetzt. Der neue Farbstoff zeichnet sich vor allem beim Decken der materialbedingten Streifigkeit in texturierten Polyesterfasern aus. Terasilbrillantrosa B dient dabei als wertvolles Kombinationselement für Rottöne und weist sehr gute Licht- und Gebrauchsechtheiten auf. Die gute Reservierung von Wolle oder Cellusosefasern macht den Farbstoff zum Einsatz in den entsprechenden Mischartikeln mit Polyesterfasern geeignet.

Cibacetbrillantrosa B eignet sich zum Färben von Triacetat- und Acetatfasern, insbesondere auch für Texturmaterialien.

Im Druck läßt sich der Farbstoff mit sehr guten Echtheiten auf Substrate aus Polyester-, Triacetat-, Acetat- und Polyamidfasern applizieren.

«Heavy-Duty», Rüeger-Präzision-Bimetall-Thermometer für die chemische und petrochemische Industrie

Aufgrund einer vieljährigen Erfahrung hat die Firma Rüeger AG, Crissier-Lausanne, ein *Präzisions-Bimetall-Thermometer* entwickelt, das absolut wasserdicht, *korrosionsbeständig* und genau ist. Seine Konstruktion ist außerordentlich robust. Es zeichnet sich auch durch eine zweckmäßige und schöne Form aus. Diese Thermometer können *ganz aus nichtrostendem Stahl* geliefert werden und sind deshalb unbeschränkt einsetzbar. Die Anti-Parallax-Zifferblätter erlauben eine rasche und blendungsfreie Ablesung. Das Glas und die Dichtungen werden durch einen leicht demontierbaren Federring gehalten. Eine rasche Auswechselbarkeit defekter Gläser (ohne Spezialwerkzeug) ist dadurch gewährleistet. Weitere technische Daten: Verschiedene Meßbereiche von – 70 bis + 600 °C. Schäfte und Gewindeanschlüsse in verschiedenen Ausführungen und Materialien und in sämtlichen internationalen Normen (″R, ″G, ″BSP, ″NPT, ″API, metrische Gewinde usw.). Genauigkeit ± 1 % vom Totalwert des Meßbereiches für Temperaturen von – 30 bis + 200 °C.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 11 1968 Pag. 409–448

Die Wasserdampf-Sorptionsisothermen fester Sorbentien

Eine phänomenologische Studie

von S. GÁL

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The water sorption isotherms of various solid materials have been classified with respect to the mechanism of water binding, the chemical composition and the physical structure of the sorbents.

Einleitung

Alle Festkörper auf der Erdoberfläche stehen in Wechselwirkung mit dem Wasserdampf der Atmosphäre. Die primäre Art dieser Wechselwirkung ist die Sorption des Wasserdampfes an oder in diesen Festkörpern. Der Zusammenhang zwischen sorbierter Wassermenge und dem Teildruck oder relativen Druck des Wasserdampfes im Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur wird durch die Sorptionsisotherme beschrieben. Die vorliegende Studie ist der Klassifizierung der Wasserdampf-Sorptionsisothermen gewidmet und vermittelt eine Übersicht der verschiedenen Sorptionsarten an festen Sorbentien*.

Die Kräfte zwischen der Sorbensoberfläche und dem Wasser sind in erster Linie durch die Besonderheiten dieses Sorbates bedingt. Das Wassermolekül besitzt unter allen gewöhnlichen Substanzen das größte Dipolmoment pro Flächeneinheit, wodurch es an ionischen Sorbentien durch starke Kräfte festgehalten werden kann. Bei kleinen Oberflächenbedeckungen an Oxiden und in Hydraten von Salzen gewisser Metalle, welche unbesetzte innere Orbitale aufweisen, kann das Wassermolekül über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs mit diesen in eine kovalente Bindung treten. Außerdem geht das Wassermolekül infolge seiner Neigung zur Ausbildung mehrerer Wasserstoffbindungen mit den meisten polaren starren und quellbaren Festkörpern, insbesondere mit den hydrophilen natürlichen Hochpolymeren, sehr starke Wechselwirkungen ein.

Im weiteren ist die Wasserdampfsorption an festen Sorbentien in komplizierter Weise von ihrer chemischen Konstitution und physikalischen Struktur abhängig. Alle Faktoren, die die Struktur und Zusammensetzung der Festkörper beeinflussen, haben auch auf ihre Sorptionsfähigkeit einen Einfluß. Herkunft, Vorgeschichte und selbst die Aufnahmetechnik der Isothermen (s. die Unterschiede zwischen der sogenannten Integral- und Intervallsorption gewisser Sorbentien[1]) können Unterschiede in den Gleichgewichtswassergehalten bei gegebenem Wasserdampfdruck verursachen.

Trotz der großen Vielfalt der Sorbentien in chemischer und physikalischer Hinsicht lassen sich die Sorptionsisothermen bezüglich ihrer Gestalt in einige wenige Gruppen einteilen. Abgesehen von der chemischen Bindung des Wassers sind es deren fünf, die nach BRUNAUER[2] in der Abb. 1 wiedergegeben sind.

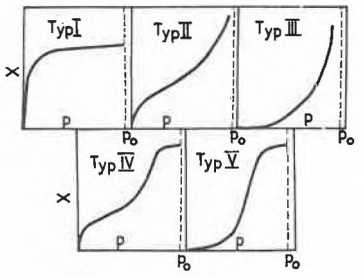


Abb. 1. Die fünf Grundtypen der Sorptionsisothermen

Dieses einfache Bild deutet darauf hin, daß viele grundverschiedene Substanzen infolge des Zusammenspiels stofflicher und energetischer Faktoren gemeinsame Züge in der Wasserdampfsorption aufweisen. Andererseits kommt es selten vor, daß ein Sorbens den Wasserdampf nur nach einem einzigen Mechanismus sorbiert. Die einzelnen Bindungsarten dominieren meistens in bestimmten Bereichen des relativen Dampfdruckes und gehen bei Änderung desselben kontinuierlich ineinander über. Die Wasserdampfsorption des Silicagels z. B. ist eine Kombination der Chemisorption, reiner Oberflächensorption und Kapillarkondensation. Die Cellulose, ein typischer quellbarer Körper, bindet das Wasser in Hydratform, auf der Oberfläche der Kristallite und, in den amorphen Bereichen, nach dem Mechanismus der Sorption mit Strukturänderung (s. Tabelle 1).

* Die Aufnahmetechnik der Wasserdampf-Sorptionsisothermen ist im kürzlich veröffentlichten Buch von S. GÁL, *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967, ausführlich behandelt.

Tabelle 1. Klassifizierung der Bindungsarten des Wassers durch Festkörper

Art der Bindung des Wassers	Art des Sorbens bzw. des Sorptionsvorganges	Typ der Sorptionstherme	Beispiel
1. Sorption mit chemischer Reaktion	A) Metall, Nichtmetall	Irreversibel bei $p/p_0 = 0$	Gold, Graphit
	B) Metalloxid	Irreversibel bei $p/p_0 = 0$	Magnesiumoxid
2. Sorption mit Hydratbildung	A) stöchiometrisch		
	a) niedermolekular	Treppenkurve	Magnesiumsulfat
	b) hochmolekular	Kontinuierliche Kurve	Kristalline Bezirke der Hydratcellulose
	B) nichtstöchiometrisch	Treppenkurve	Montmorillonit
3. Sorption ohne Strukturänderung	A) Persorption	Typ I	Synthetische Zeolithe
	B) Oberflächensorption		
	a) Hydrophile Oberfläche	Typ II	Bariumsulfat
	b) Hydrophobe Oberfläche	Typ III	Graphit
4. Sorption mit Strukturänderung	A) Begrenzte Quellung		
	a) stark polare Sorbentien		
	α) kristallin	Typ II ohne Hysteresis	Lactalbumin
	β) amorph	Typ II mit Hysteresis	Amorphe Bezirke der Cellulose
	b) schwach polare Sorbentien	Typ III	Polyvinylalkohol
	B) Unbegrenzte Quellung	Typ II	Salmin
5. Kapillarkondensation	A) Hydrophile Oberfläche	Typ IV (oder Typ II)	Silicagel
	B) Hydrophobe Oberfläche	Typ V (oder Typ III)	Aktivkohle
6. Sorption unter Bildung einer Lösung	A) Bildung von gesättigter Lösung	Treppenkurve	Natriumchlorid
	B) Bildung von übersättigter Lösung	Typ III	Glucoseglas

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß es praktisch unmöglich ist, den Verlauf der Sorptionsisotherme eines Sorbens im ganzen Bereich des relativen Dampfdruckes nach einer einfachen Formel zu beschreiben. Noch aussichtsloser erscheint ein solcher Versuch, wenn die Zahl der chemischen Komponenten eines Festkörpers größer als 1 ist. Rein qualitativ bestehen dann zwei Möglichkeiten. Entweder stehen die Komponenten unter sich in keinerlei Wechselwirkungen, in welchem Falle die einzelnen Komponenten genau soviel Wasser sorbieren, wie wenn sie allein mit dem gegebenen Dampfdruck im Gleichgewicht stünden, oder es bestehen Wechselwirkungen unter ihnen, woraus meistens eine gegenseitige Herabsetzung der Sorptionsfähigkeit resultiert.

Die Phänomene der Wasserdampfsorption können nach der Art der Sorbentien geordnet werden. Eine sorgfältige Übersicht der Literatur nach diesem Prinzip findet sich in *Gmelins Handbuch*[3]. Aus dem Vorhergehenden folgt jedoch, daß es einfacher ist, das Ordnen nach der Art der Wasserbindung vorzunehmen. Eine in die Einzelheiten gehende Klassifizierung der Sorptionserscheinungen auf dieser Basis findet sich bei LYKOW[4]. Mit den verschiedenen Wasserbindungsarten bei quellbaren Körpern, insbesondere bei Cellulose, setzt sich STAMM[5] auseinander. In der Tabelle 1 wird eine einfache Klassifizierung der Sorptionsarten vorgeschlagen, welche auf folgenden Gesichtspunkten beruht:

1. Qualitative Art der Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Wasser.
2. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Sorbens bzw. Art des Sorptionsvorganges.
3. Typ der Sorptionsisotherme.

Anschließend an Tabelle 1 werden die einzelnen Bindungsarten des Wassers anhand von Beispielen erörtert.

1. Sorption mit chemischer Reaktion

Die Sorption des Wasserdampfes mit chemischer Reaktion, die Chemisorption, ist an reinen, im Vakuum ausgeheizten oder mit Wasserstoff reduzierten Oberflächen eine sehr allgemeine Erscheinung. Sie läßt sich dadurch erkennen, daß solche Sorbentien, nachdem sie mit Wasserdampf verschiedener Teildrücke zum Gleichgewicht gebracht wurden, einen Teil des sorbierten Wassers sehr fest binden. Das Phänomen tritt also bei einem Adsorption-Desorptions-Zyklus auf und hat somit einen hysteresisähnlichen Charakter.

Die Chemisorption von Wasserdampf zeichnet sich meist durch sehr hohe Sorptionswärmen aus. OBLAD und Mitarbeiter[6] haben Sorptionswärmen an Aluminiumoxid um 100 kcal/mol, an Magnesiumoxid um 75 kcal/mol und an Thoriumoxid um 40 kcal/mol festgestellt. Die Grenze zwischen Chemisorption und physikalischer Sorption des Wasserdampfes bezüglich Wärmetönung ist allerdings nicht scharf. BARRER[7] wies auf die relativ hohen Sorptionswärmen an synthetischen Zeolithen hin, wobei sich Werte bis zu 30 kcal/mol ergeben. Diese sind ohne Zweifel einer reinen physikalischen Sorption mit Ion-Dipol-Kräften zuzuschreiben. DZIGHIT und Mitarbeiter[8] haben andererseits an Silicagel eine Wärme echter Chemisorption von etwa 25 kcal/mol festgestellt.

KIPLING und PEAKALL[9] haben die wichtigsten Merkmale der Chemisorption folgendermaßen definiert:

1. Die Chemisorption kann einer gut definierten chemischen Umsetzung an spezifischen Stellen der Oberfläche zugeschrieben werden.

2. Das durch Chemisorption festgehaltene Material kann nicht durch Desorption bei Zimmertemperatur entfernt werden.
3. Die irreversibel chemisorbierte Sorbatmenge wächst mit der Kontaktzeit bis zu einem maximalen Wert.
4. Die durch Chemisorption maximal gebundene Sorbatmenge kann bei Kenntnis der Oberfläche und der Kristallstruktur des Sorbens stöchiometrisch berechnet werden.

Auf die Möglichkeiten und Grenzen einer eindeutigen Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Sorption besonders bei sehr kleinen Oberflächenbedekkungen wies kürzlich KISSELEW[10] in einem ausführlichen Bericht hin.

1.1. Chemisorption an Metall- und Nichtmetalloberflächen

Die meisten reinen Metalloberflächen weisen gegenüber dem Wasserdampf eine sehr hohe Affinität auf. Solche Oberflächen lassen sich deshalb nur bei strengem Ausschluß von Wasserdampf (und natürlich vom Sauerstoff) herstellen. Sobald eine solche Metalloberfläche mit Wasserdampf in Berührung kommt, findet die chemische Reaktion statt, und es entsteht eine Oxidschicht auf der Oberfläche. So hat z. B. SARAKHOV[11] die sehr feste Bindung von 0,155 μmol/g Wasser an der Oberfläche einer Platte aus 99,99prozentig reinem Gold festgestellt, welches unter Luftausschluß ausgeheizt und auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, s. Abb. 2.

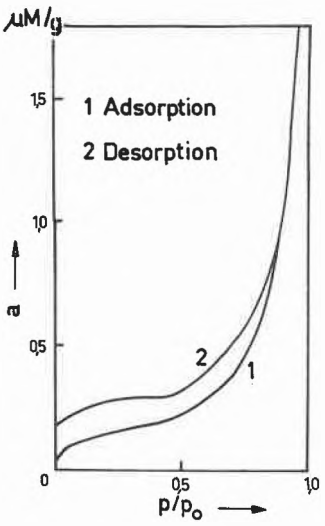


Abb. 2. Sorptionsisotherme des Goldes bei $t = 18\,°C$

Aus der bekannten Fläche des Sorbens konnte die pro Wassermolekül belegte Fläche zu rund 17 Å² berechnet werden, was mit dem bekannten Flächenequivalent eines Goldatoms, 16,55 Å², gut übereinstimmt.

Außer den Metallen sind auch andere Elemente zur chemischen Bindung des Wassers fähig. Vollständig entgaster und von Sauerstoff befreiter Ruß reagiert ebenfalls mit Wasserdampf. Die Bildung von C—H- und C—OH-Komplexen an frischgebildeten Graphitflächen ist auch direkt nachgewiesen worden[10].

1.2. Chemisorption an Oxiden

Diese Art der Chemisorption ist eine sehr verbreitete Form der chemischen Bindung von Wasser an der Oberfläche fester Sorbentien. Die Reaktion verläuft nach der folgenden allgemeinen Gleichung[9]:

$$Me_mO_n + nH_2O \rightarrow Me_m(OH)_{2n}.$$

Mit dem Sorptionsverhalten sehr verschiedener Oxide befaßten sich u. a. GREGG[12] und GLASSON[13]. Die in dieser Hinsicht bestuntersuchten Sorbentien sind Silicagel[14, 15] und Aluminiumoxid[16].

Die drei wichtigsten Gesichtspunkte in der experimentellen Untersuchung der Chemisorption an Oxidgelen sind:

1. Die Bedingungen und das Ausmaß der Dehydratisierung der Oberfläche des Sorbens vor dem Sorptionsexperiment.
2. Die Bedingungen und das Ausmaß der Rehydratisierung der Oberfläche des Sorbens während des Sorptionsexperimentes.
3. Die Beziehung zwischen chemisorbierter Wassermenge und der Struktur und Größe der Oberfläche des Sorbens.

Zum Punkt 1 können die Sorptionsisothermen von dehydratisierten Silicagelen, wie sie von KOHLSCHÜTTER und KÄMPF[17] bestimmt wurden, wiedergegeben werden, s. Abb. 3.

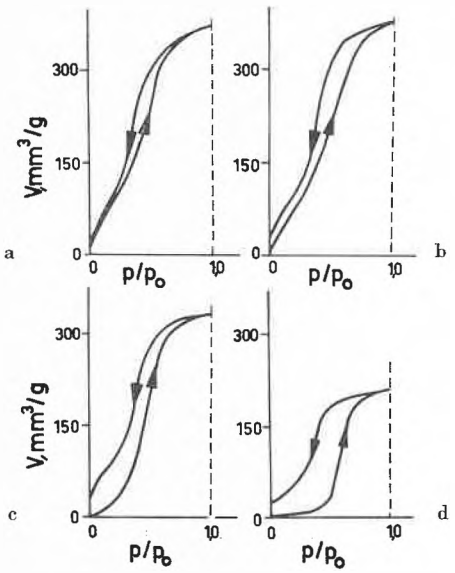
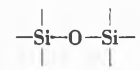


Abb. 3. Adsorptions- und Desorptionsisothermen vom Wasserdampf an Silicagel

Sinterungstemperaturen: a = 100 °C
b = 400 °C
c = 700 °C
d = 1000 °C

Es zeigt sich ein starker Rückgang der Gesamtsorption und eine Zunahme der durch Chemisorption bedingten Sorptionsschleife mit der Sinterungstemperatur bis zu $t = 700\,°C$. Dies ist die Folge der Zunahme der Siloxangruppen



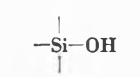
auf der Oberfläche, wenn die Dehydratation intensiver wird. Gleichzeitig geht die Isotherme aus dem Typ IV in den Typ V über.

Zum Punkt 2 kann im allgemeinen festgestellt werden, daß die Rehydratisierung der aktiven Gruppen um so rascher vor sich geht, je höher der relative Wasserdampfdruck ist. Die Siloxangruppen rehydratisieren in flüssigem Wasser sehr schnell[15]. Andererseits kann die Geschwindigkeit der chemischen Bindung des Wassers unterhalb von $p/p_0 = 0{,}3$, d.h. bei noch nicht vollständig ausgebildeter unimolekularer Sorbatschicht, als praktisch unendlich klein betrachtet werden[18]. KISELEV und Mitarbeiter[19] haben ferner gezeigt, daß die sorbierte Wassermenge an dehydratisierten Silicagel-Oberflächen bei mittleren relativen Dampfdrücken sehr stark ansteigen und daß gleichzeitig auch die Angleichzeiten stark zunehmen. Von diesen Zuständen aus entwässerte Proben weisen schon merkliche Mengen chemisch gebundenen Wassers auf.

Im Gegensatz zum Silicagel rehydratisiert sich Titandioxid auch schon bei sehr kleinen relativen Dampfdrücken in kurzer Zeit[9, 20].

Die Hydratation von Magnesiumoxid und die darauffolgende Phasenänderung bei verschiedenen relativen Dampfdrücken wurde kürzlich von FEITKNECHT und BRAUN gravimetrisch, röntgenographisch und mit dem Elektronenmikroskop untersucht[21].

Die Frage unter Punkt 3 wurde ebenfalls in vielen Arbeiten untersucht. Für Silicagel z.B. beträgt die maximale Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen



rund 8 OH-Gruppen per 100 Å^2. Dies ergibt einen effektiven Flächenbedarf von 12,5 Å^2 je OH-Gruppe, woraus die jeweilige Zahl der oberflächlichen Silanolgruppen aus der irreversibel gebundenen Wassermenge berechnet werden kann[14, 22].

KIPLING und PEAKALL[23] haben die Menge des chemisorbierten Wassers an γ-Aluminiumoxid aus den Gitterparametern berechnet. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist recht befriedigend, obwohl solche Berechnungen dadurch erschwert sind, daß das Wasser auch im Inneren der Kristallite gebunden werden kann[24].

2. Sorption unter Bildung eines Hydrates

2.1. Klassifizierung der Hydrate

BARRER und Mitarbeiter[25] haben die Hydrate in zwei Hauptgruppen eingeteilt:

1. nichtstöchiometrische Hydrate,
2. stöchiometrische Hydrate.

Zu den nichtstöchiometrischen Hydraten zählen in erster Linie die Zeolith-Wasser-Systeme, in welchen ähnliche Ion-Dipol-Kräfte wirksam sind wie in vielen anderen ionischen Sorbentien, wie z.B. in den synthetischen Ionenaustauschern. Im Gegensatz zu diesen letzteren wird das Sorptionsverhalten der Zeolithe weitgehend durch die Kristallstruktur bestimmt und zeichnet sich durch eine treppenförmige Sorptionsisotherme aus.

Die stöchiometrischen Hydrate können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. niedermolekulare Hydrate,
2. hochmolekulare Hydrate.

Diese Einteilung ist durch die verschiedene Gestalt der Isothermen der beiden Hydrattypen begründet.

Schließlich gehören die niedermolekularen Hydrate drei verschiedenen Grundtypen an[26], ohne sich allerdings in ihrem Sorptionsverhalten wesentlich zu unterscheiden. Im ersten sind die Wassermoleküle durch Wasserstoffbindungen festgehalten. Ein Beispiel hierfür ist $KF \cdot 2\,H_2O$. Im zweiten Typ sind die Wassermoleküle um die Ionen herum angeordnet und an diese kovalent gebunden. Ein solches Salz ist $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ repräsentiert den dritten Typ, in welchem die Wassermoleküle durch Ion-Dipol-Kräfte gebunden sind.

Eine sehr detaillierte Klassifizierung der Kristallhydrate wurde von BARRER[27] ausgearbeitet.

2.2. Sorptionsverhalten der Hydrate

Das Sorptionsverhalten der Hydrate wird auf zwei Arten charakterisiert, nämlich durch ihre Sorptionsisotherme und durch die Dehydratationsisobare. Aus diesen Zustandsfunktionen läßt sich ein charakteristisches Größenpaar, der Dissoziationsdruck bei gegebener Temperatur und die Dissoziationstemperatur bei gegebenem Druck ableiten. Das System ist hinsichtlich der Phasenregel monovariant.

Bei der Bildung mehrerer Hydrate durch dasselbe Salz beziehen sich diese Größen auf die jeweilige Hydratstufe. Solche Werte findet der Leser u.a. bei BONNELL und BURRIDGE[28] für verschiedene Kristallhydrate.

Die beiden Größen, der Dampfdruck und die Temperatur der Hydrate, sind durch eine Funktion verknüpft, die durch Auftragung von $\log p$ gegen $1/T$ wie gerade Sorptionsisosteren dargestellt werden kann. Viele Gleichungen dieser Form findet man u.a. bei COLLINS und MENZIES für Erdalkalihalogenide[29].

Bei der Dehydratation eines Kristallhydrates entsteht eine neue Phase. Nach FROST und Mitarbeitern[30] können dabei folgende Vorgänge stattfinden:

1. Kristalline Ausgangssubstanz → kristallines Endprodukt + Wasserdampf.
2. Kristalline Ausgangssubstanz → amorphes Zwischenprodukt + Wasserdampf.
3. Amorphes Zwischenprodukt → kristallines Endprodukt.

Bei sehr niedrigen relativen Wasserdampfdrücken spielt sich die Reaktion vorwiegend nach Schema 2 und bei höheren Dampfdrücken nach Schema 1 ab. Der Vorgang 3 kommt einer Kristallisation aus übersättigter Lösung nahe und wird durch höheren Wasserdampfdruck beschleunigt.

2.3. Typische Hydratbildner

2.3.1. Nichtstöchiometrische Hydrate

Ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe ist der zu den Tonmineralien gehörende Montmorillonit. Dieses Sorbens ist durch eine laminare Kristallstruktur gekennzeichnet, die sich in der Richtung der *c*-Achse expandieren kann[31,32]. Eine Übersicht über diese und verschiedene andere Strukturen solcher anisotrop quellbarer Kristalle findet der Leser bei BARRER[33]. Die Sorptionsisotherme des Montmorillonits nach BARRER und MCLEOD[34] ist in Abb. 4 wiedergegeben.

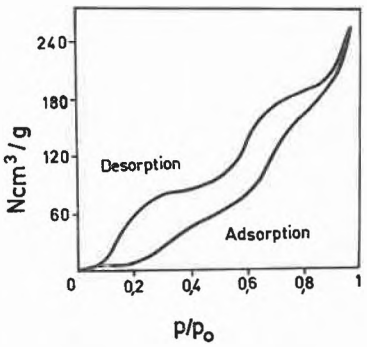


Abb. 4. Sorptionsisotherme des Natrium-Montmorillonits bei $t = 50\,°C$

Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, handelt es sich hier um eine zweistufige Isotherme. Vorerst erfolgt die Ausbildung einer unimolekularen Sorbatschicht zwischen den inneren Kristallflächen bei sprunghafter Expansion des Gitters, worauf sich eine zweite Schicht anlagert, bis schließlich, bei hohen relativen Drücken, Kapillarkondensation auftritt.

2.3.2. Niedermolekulare stöchiometrische Hydrate

Abb. 5 zeigt die treppenförmige Isotherme des Magnesiumsulfates mit Sprüngen bei 1, 2, 4, 5 und 6 Molekülen Wasser pro Mol Salz. Solche Isothermen sind charakteristisch für niedermolekulare Kristallhydrate.

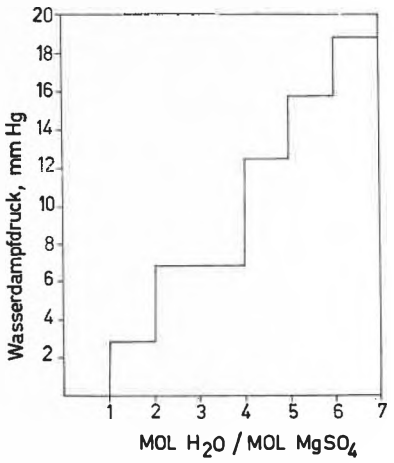


Abb. 5. Sorptionsisotherme des Magnesiumsulfates bei Zimmertemperatur[35]

Das als Trocknungsmittel benutzte Magnesiumperchlorat z. B. ergibt eine ähnliche Treppenkurve mit Sprüngen bei 2, 4 und 6 Molen Kristallwasser, die bei $t = 23\,°C$ Dampfdrücken von $< 0{,}56 \cdot 10^{-3}$, $8{,}15 \cdot 10^{-3}$ und $20{,}9 \cdot 10^{-3}$ mm Hg entsprechen [36].

Einen speziellen Fall stellt das technisch wichtige Calciumsulfat dar. Das Hemihydrat wird schon bei einem sehr niedrigen relativen Dampfdruck gebildet, falls die Calcinierung nicht bei zu hoher Temperatur erfolgte. Das Dihydrat entsteht hingegen sehr langsam und nur bei Gegenwart von praktisch gesättigtem Wasserdampf. Die Isotherme, dargestellt als sorbierte Wassermenge als Funktion des relativen Druckes, verläuft daher als beinahe horizontale Linie in der Höhe, die der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ entspricht. Die Desorptionskurve des Dihydrates liegt darüber und ist ebenfalls eine fast horizontale Gerade[37].

2.3.3. Hochmolekulare stöchiometrische Hydrate

Das bestuntersuchte derartige Hydrat ist dasjenige der Cellulose. Die native Form ist zur Hydratbildung nicht befähigt, dagegen die regenerierte Form, die sogenannte Cellulose II. Es wird die Bildung zweier Hydrate angenommen:

Bezeichnung	Mol Wasser pro Mol Glucoseanhydrid	Prozent Wasser auf Trockenbasis
Hydrat I	1/3	3,7
Hydrat II	4/3	14,8

Die Existenz stöchiometrischer Hydrate bei Cellulose wird aber auch in Frage gestellt[39]. Das Kristallgitter deformiert sich bei der Wasseraufnahme in charakteristischer Weise, wie dies von HERMANS und Mitarbeitern[40,41] und auch von anderen Autoren[42] eingehend untersucht worden ist. Die Sorptionsisotherme eines solchen hochmolekularen Hydrates ist eine kontinuierliche Kurve im

Gegensatz zur Treppenkurve der niedermolekularen Sorbentien. Dies ist bedingt dadurch, daß der Dampfdruck eines Kristallhydrates von der Größe der Kristalle abhängig ist und daß die Kristallite in einer hochmolekularen Substanz alle möglichen Größen von wenigen Elementarzellen bis zu mikroskopischen Dimensionen aufweisen. Der Einfluß der Streuung der Kristallgröße auf die Art der Isotherme wurde von POWERS[43] für mikrokristalline Hydrate in Zusammenhang mit der Dehydratationsisobaren des Portlandzementes und dessen Komponenten nahegelegt. Die Form einer solchen Isotherme hängt von der Größenverteilung der Kristallite ab und wurde in der Tabelle 1 ohne nähere Bezeichnung des Types gelassen.

2.4. Dehydratationsisobare

Dehydratationsisobaren werden oft bei der Untersuchung von Kristallhydraten aufgenommen. Die Form einer solchen Isobare kann über die Existenz von Phasen mit stöchiometrischen Hydratstufen Auskunft geben.

Einen solchen Fall stellen die Alkalisalze der Fettsäuren dar, deren Hydratwasser bei Temperaturerhöhung entweder sprunghaft oder kontinuierlich abgegeben wird.

Abb. 6 zeigt die von MILLIGAN und Mitarbeitern[44] bei $p = 10^{-6}$ mm Hg aufgenommene Isobare des α-Natriumpalmitates. Der außerordentlich niedrige Druck wurde gewählt, damit die Wasserabgabe bei niedriger Temperatur erfolgte und keine thermische Zersetzung der Seifen zu befürchten war.

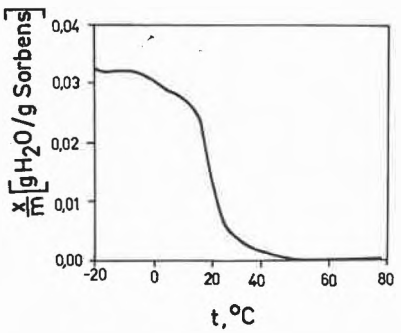


Abb. 6. Dehydratationsisobare des α-Natriumpalmitat-Hemihydrates

Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß diese Form des Natriumpalmitates ein stöchiometrisches Hemihydrat bildet. Demgegenüber ist die Dehydratationsisobare einiger anderer Seifen eine kontinuierliche Kurve, die das Nichtvorhandensein einer Hydratphase bezeugt. Die entsprechenden Sorptionsisothermen des α-Natriumpalmitates bei $t = 29{,}9\,°C$ und $40{,}4\,°C$ findet der Leser bei WIRTH und KOSIBA[45].

MILLIGAN und WEISER[46] haben in ausgedehnten Versuchen die Existenz von stöchiometrischen Hydraten bei verschiedenen Zeolithen nach dieser Technik untersucht.

3. Sorption ohne Strukturänderungen

Diese Art von Wasserdampfsorption ist eine reine physikalische Oberflächenerscheinung. Sie läßt sich am besten an Sorbentien studieren, die aus gut ausgebildeten, makroskopischen Kristallen wasserunlöslicher Substanzen bestehen. Da die Kapillarkondensation in diesem Fall erst bei hohen relativen Dampfdrücken in Erscheinung tritt, kann die durch reine Oberflächen sorbierte Wassermenge an diesen Sorbentien in einem breiten Dampfdruckbereich untersucht werden.

Wichtigstes Merkmal dieser Sorption ist die eindeutige Abhängigkeit der sorbierten Menge von der zugänglichen Oberfläche des betreffenden Sorbens. Dies wurde z. B. von DE BOER und Mitarbeitern[47] an wasserfreiem Aluminiumoxid demonstriert. Die Oberfläche der Sorbentien wurde mittels Sorption von Laurylsäure aus Lösung bestimmt.

3.1. Persorption

Einen besonderen Fall der reinen Oberflächensorption stellt die von MCBAIN[48] «Persorption» genannte adsorptive Bindung von Wassermolekülen in Poren und Kanälen molekularer Dimensionen dar. Neuerdings spricht man von Einschlußverbindungen oder «Interkalation»; der rein sorptive Charakter der Bindung kommt jedoch am besten in der McBainschen Bezeichnung zum Ausdruck. Die Erscheinung tritt besonders ausgeprägt an den sogenannten Molekularsieben oder porösen Kristallen auf[49]. Auch andere kapillarporöse Festkörper zeigen bei niedrigen relativen Dampfdrücken diese Sorptionsart. Molekularsiebe wurden von BARRER und seiner Schule[50] in großer Zahl hergestellt und auf ihre Sorptionseigenschaften untersucht. Solche Sorbentien werden heute kommerziell mit nominalen Porendurchmessern von 3, 4, 5 und 10 Å hergestellt. Dies sind die Durchmesser von «Fenstern», durch welche die kleineren Sorbatmoleküle in das innere Porensystem der Kristalle gelangen können.

Der Bindungsmechanismus der Wassermoleküle beruht auf sehr starken Ion-Dipol-Kräften und ist mit großen Enthalpieänderungen verbunden. Die Wassermoleküle

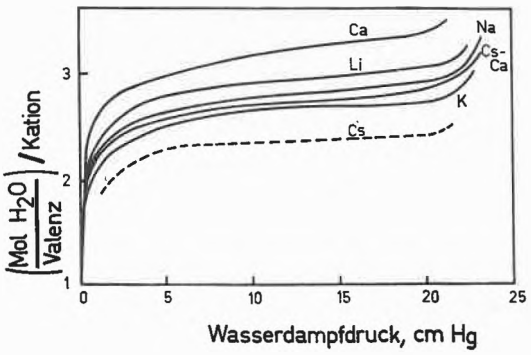


Abb. 7. Sorptionsisothermen von Faujasit, mit verschiedenen Kationen beladen, bei $t = 70\,°C$[24]

werden bereits bei sehr niedrigen relativen Dampfdrücken in großer Zahl gebunden, und die Isotherme hat einen charakteristischen Verlauf, wie Abb. 7 zeigt.

Es liegt also eine Isotherme vom Typ I vor, wenn man von der kleinen Krümmung bei sehr hohen relativen Drücken absieht. Der lange, fast horizontale Ast ist durch das nahezu vollständige Fehlen von größeren Poren bedingt.

Abb. 7 demonstriert ferner den Einfluß der Hydratation von Kationen auf die Wasserdampfsorption von natürlichen Kationenaustauschern, vgl. Abschnitt 4.2.1.

3.2. Sorption von hydrophilen Oberflächen

Die Wasserdampfsorption an hydrophilen Oberflächen ist durch eine S-förmige Isotherme vom Typ II gekennzeichnet. Sie verläuft vollständig reversibel, d.h. ohne Hysteresis. Besonders eingehend wurden aus dieser Sorbensgruppe Bariumsulfat[51, 52, 53], Quarz[54, 21] und Anatas[55, 56, 57, 58] untersucht. Typische Isothermen von Bariumsulfat zeigt Abb. 8.

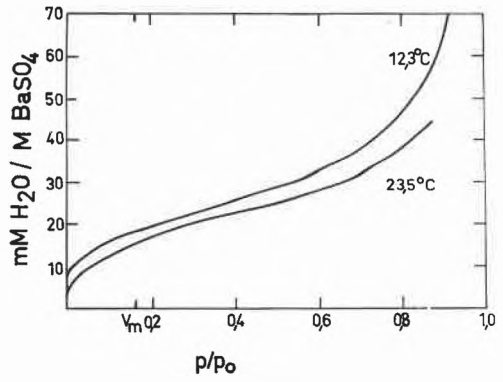


Abb. 8. Sorptionsisothermen des Wasserdampfes an Bariumsulfat[53]

Die Sorption von Wasserdampf an starren hydrophilen Festkörpern hängt in erster Linie von der Art der Atome auf ihrer Oberfläche ab. Daneben spielt die morphologisch bedingte Heterogenität der Oberfläche bzw. das Energiespektrum der aktiven Stellen die wichtigste Rolle[59]. Schließlich wird die Packungsdichte der Sorbatmoleküle auch von der Zahl der Sorptionszentren pro Flächeneinheit des Sorbens bestimmt[60].

Bei sehr kleinen relativen Drücken werden die Wassermoleküle vereinzelt gebunden, so daß nur die Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorbat wirksam sind. Mit zunehmendem Druck nimmt die Oberflächenbedekkung gegen eine unimolekulare Schicht zu, wobei auch die Kräfte zwischen den benachbarten Sorbatmolekülen in Erscheinung treten (engl. cooperative sorption). Wenn dies aus sterischen Gründen möglich ist, werden die Wassermoleküle in der ersten Schicht durch zwei Wasserstoffbindungen an der Oberfläche festgehalten[61, 54].

Beim weiteren Erhöhen des relativen Dampfdruckes fängt die multimolekulare Adsorption mit der Anlagerung weiterer Sorbatschichten an. Wenn die Kapillarkondensation an den Berührungsstellen der Sorbenspartikel ausgeschaltet werden könnte, würde diese Art der Wasserdampfsorption in der unmittelbaren Nähe des relativen Druckes von 1 mit der Ausbildung einer kleinen Anzahl von Sorbatschichten beendet sein[62]. Die Struktur des Sorbens erleidet während des Adsorptionsvorganges keinerlei Änderungen.

Ein besonderes Glied dieser Sorbensgruppe ist das Silicatglas. In hygroskopischer Hinsicht weist der Sorptionsvorgang an diesem Sorbens gewisse Ähnlichkeiten mit der Wasserdampfsorption an den glasigen übersättigten Lösungen oder Schmelzen niedermolekularer Substanzen auf. Infolge seiner außerordentlich hohen Viskosität bildet sich jedoch zuerst eine temporäre Sorbatschicht auf der Oberfläche, während die Diffusion in das Innere des Glases nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Das Silicatglas wird deshalb meistens als ein Festkörper mit reiner Oberflächensorption behandelt[63, 64]. Neben Chemisorption wird das Wasser durch Silicatglas hauptsächlich als Hydratationswasser der vorhandenen Alkaliionen gebunden[65].

Die theoretische Behandlung solcher Sorptionsisothermen erfolgt meistens auf Grund der Brunauer-Emmett-Tellerschen Mehrschichten-Adsorptionstheorie[66]. Näheres über diese und andere Sorptionstheorien findet der Leser in verschiedenen Monographien[2, 67, 55].

3.3. Sorption an hydrophoben Oberflächen

Graphit ist der bekannteste Vertreter dieser Sorbensgruppe. Die Kristalloberfläche ist hydrophob mit einem Kontaktwinkel von 84.2°[68]. Eine statistische unimolekulare Schicht bildet sich erst bei $p/p_0 = 0{,}9$ aus.

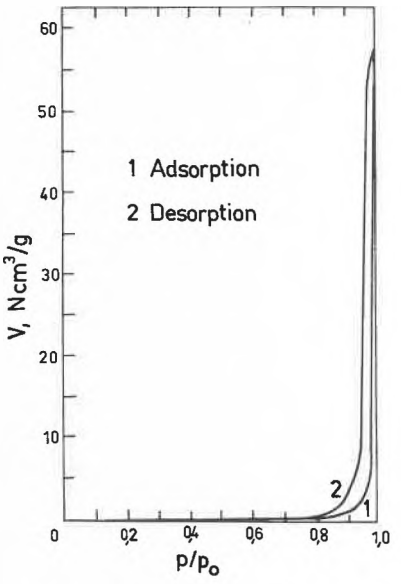


Abb. 9. Sorptionsisotherme des Graphits[69]

Die mit Wasserdampf bestimmte Oberfläche ist 1000- bis 1500mal kleiner als die mit unpolaren Gasen. Die Wasserverbindung erfolgt nicht an der Oberfläche selbst, sondern an vereinzelt vorkommenden polaren Verunreinigungen, wie z.B. an oberflächlichen Sauerstoffatomen. Die Sorptionswärme ist kleiner als die Kondensationswärme des Wassers und nähert sich diesem Wert gegen $p/p_0 = 1$. Die Isotherme ist vom Typ III, vgl. Abb. 9. Eine sehr schmale Hysteresisschleife zeigt sich bei hohen relativen Dampfdrücken.

Enthält die Oberfläche mehr sauerstoffhaltige Stellen, den sogenannten Sauerstoffkomplex, so steigt die Sorptionsfähigkeit stark an, und die Isotherme geht in den Typ II über[70]. Ähnlich wie die Zunahme der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs wirkt auch die Zunahme des Aschengehaltes auf die Wasserdampfsorption vom Graphit, s. Abb. 10[55].

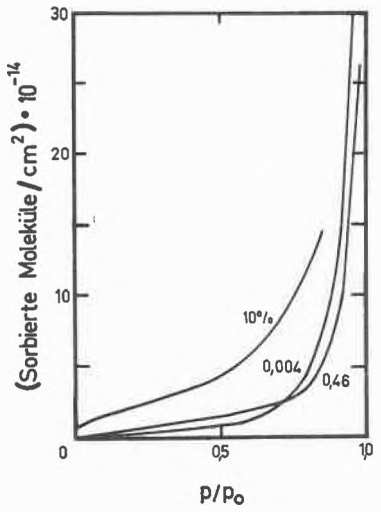


Abb. 10. Sorptionsisothermen des Graphits mit 10%, 0,46% und 0,004% Asche. Die unterste Kurve entspricht einem Graphit ohne Sauerstoffkomplex

Ein ionisches Sorbens mit hydrophober Oberfläche ist das als Keimbildner bei künstlicher Regenerzeugung benutzte Silberjodid[71]. Die Wassermoleküle belegen eine Fläche von etwa 100 Å² bei der unimolekularen Oberflächenbedeckung. Auch dieses Sorbens weist eine Isotherme vom Typ III auf[72]. Andere Autoren haben jedoch eine Isotherme vom Typ II gefunden[73].

4. Sorption mit Strukturänderung

Dieser Vorgang, auch Quellung genannt, ist die typische Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und hydrophilen makromolekularen Substanzen. Die Erscheinung hat verschiedene Merkmale, die von KATZ[74] und BARKAS[75] diskutiert wurden. Im wesentlichen werden als quellbare Körper feste, meistens hochmolekulare Substanzen bezeichnet, die ihr Volumen bei der Sorption vergrößern und ihre Homogenität sowie eine gewisse Formfestigkeit bis zu den höchsten relativen Wasserdampfdrücken hinauf bewahren. Der Übergang zu niedrigeren Polymeren und Monomeren mit entsprechender Änderung des Sorptionsverhaltens wurde von FREY und MOORE[76] und neuerdings von RAMSDEN und Mitarbeitern[77] eindrücklich demonstriert.

Eines der wichtigsten Merkmale der Quellung im Gegensatz zur reinen Oberflächensorption ist die Unabhängigkeit der sorbierten Wassermenge von der physikalischen Oberfläche des betreffenden Sorbens. Besonders einleuchtend wurde diese Unabhängigkeit von BENSON und Mitarbeitern[78] an verschieden hergestellten Eiweißpräparaten bewiesen. Die spezifische Oberfläche wurde wie üblich durch Adsorption von Stickstoff bei $T = 77\,°K$ ermittelt. Wiewohl diese Oberfläche in gewissen Fällen sehr stark, im Extremfall 1 zu 54, variierte, wurden in der Sorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf bei Zimmertemperatur nur verschwindend kleine Unterschiede festgestellt. Rein formell gerechnet ergibt sich aus der Wasserdampfsorption bei verschiedenen Stärkesorten eine 100- bis 2000fach größere «Oberfläche» als aus der Stickstoffadsorption[79].

Die quellbaren Körper können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. begrenzt quellbare Körper,
2. unbegrenzt quellbare Körper.

Der Unterschied besteht darin, daß die Sorptionsisotherme der Gruppe 1 die Achse von $p/p_0 = 1$ mit einer endlichen Steigung erreicht, während sie sich bei der Gruppe 2 dieser Achse asymptotisch nähert und der gequollene Stoff in eine makromolekulare Lösung übergeht. Ein Beispiel dieser Gruppe ist das in Tabelle 1 aufgeführte Protein Salmin.

Die Sorbentien der Gruppe 1 können auf Grund ihrer Struktur und Sorptionseigenschaften folgendermaßen klassifiziert werden:

1. kristalline Sorbentien,
2. amorphe Sorbentien,

wobei die Gruppe 2 weiter in schwach polare und stark polare Körper unterteilt werden kann.

4.1. Kristalline quellbare Körper

Typische Glieder dieser Gruppe sind einige kristalline Proteine, wie β-Lactoglobulin und Serumalbumin. Diese Eiweiße haben eine gewöhnliche Isotherme vom Typ II. Die Dimensionen der Elementarzelle ändern sich bei der Wasseraufnahme in allen drei Richtungen. Die Wasserdampfsorption verläuft praktisch ohne Hysteresis, was darauf hinweist, daß das Wasser in diesen Kristallen eine ähnliche Funktion hat wie in einer Lösung[80]. Es muß jedoch erwähnt werden, daß gewisse Proteine das Wasser unter eindimensionaler (zeolithischer) Quellung sorbieren.

4.2. Amorphe quellbare Körper

Die meisten hochmolekularen Substanzen weisen vollständig ungeordnete, amorphe und mehr oder weniger geordnete Bezirke auf, deren Ordnungszustand bis zur gut definierten Kristallinität reichen kann. Für die Wasserdampfsorption solcher Sorbentien ist vorwiegend der amorphe Teil verantwortlich, wenn auch die Sorption auf der Oberfläche der Kristallite nicht vernachlässigt werden kann. Dennoch besteht zwischen amorphem Anteil und absoluter Sorptionsfähigkeit bei gegebenem relativem Dampfdruck ein ziemlich eindeutiger Zusammenhang, der geeignet ist, das Mengenverhältnis amorpher und kristalliner Bereiche mit Hilfe von Sorptionsmessungen (engl. sorption ratio) zu bestimmen[39].

4.2.1. Stark polare Sorbentien

Zu diesen Sorbentien gehören alle hydrophilen ionischen und nichtionischen Makromoleküle, wie Cellulose, Stärke, Eiweißkörper, synthetische Ionenaustauscher. Sie haben eine Sorptionsisotherme vom Typ II mit einer gut ausgebildeten Hysteresisschleife. Cellulose ist unter allen festen Sorbentien die bezüglich Wasserdampfsorption meistuntersuchte Substanz. Ihre Isotherme ist aus den Pionierarbeiten von URQUHART und WILLIAMS[81] in Abb. 11 reproduziert.

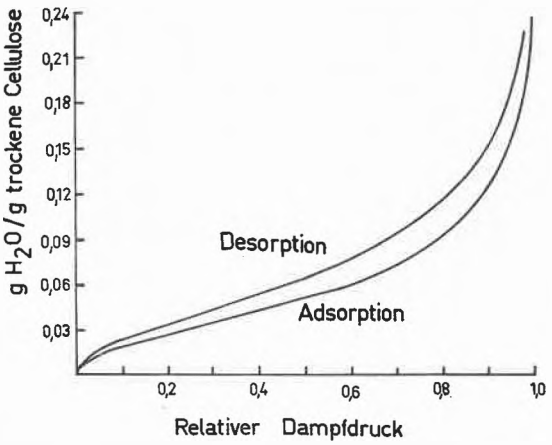


Abb. 11. Sorptions- und Desorptionskurve der Baumwolle bei $t = 25\,°C$

Isothermen von Kationen- und Anionenaustauschern, die mit verschiedenen Ionen beladen sind, findet man bei BOYD und SOLDANO[82]. Sorptionsisothermen von Eiweißkörpern findet man u.a. in einer früheren Arbeit von BULL[83].

Die molekulare Deutung solcher Isothermen versucht die Bindungsstellen innerhalb des Polymernetzes zu lokalisieren und die Anzahl der pro Stelle gebundenen Wassermoleküle zu ermitteln[84].

In makroskopischer Hinsicht scheint die Wasserdampfsorption von quellbaren Körpern in erster Linie von ihrer Dichte abhängig zu sein. Die Struktur der Xerogele ist gekennzeichnet durch Lockerstellen, in denen die Polymerketten nicht so dicht gepackt sind wie in den kristallinen Bezirken. Diese ungeordneten Bereiche variieren bezüglich Ausdehnung und Packungsdichte der Kettensegmente, und man kann von einer Mikro- bzw. Ultramikroporosität sprechen[85]. Bei kleinen relativen Dampfdrücken werden die Wassermoleküle in diesen molekularen Hohlräumen durch außerordentlich starke Kräfte, z.B. durch drei bis vier Wasserstoffbindungen, gebunden. Die Volumzunahme des Festkörpers ist dabei viel kleiner, als dem Volumen des sorbierten Wassers entsprechen würde[38, 86]. Der ganze gegen die Druckachse konkave Teil der Isotherme ist durch die Wasseraufnahme in solchen Lockerstellen bedingt. Dies wird am besten durch einen Vergleich der Sorptionsisothermen des amorphen Anteiles der Cellulose und des ebenfalls amorphen Glucoseglases veranschaulicht[87], s. Abb. 12.

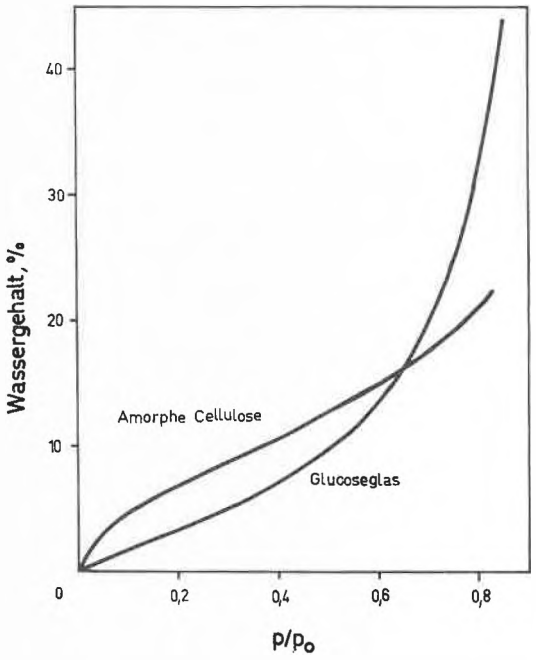


Abb. 12. Sorptionsisothermen der amorphen Cellulose und des Glucoseglases

Die Isotherme der Cellulose in Abb. 12 wurde aus den von JEFFRIES[88] ermittelten Isothermen der Baumwollfaser berechnet, wobei eine gewisse Annahme über den kristallinen Anteil gemacht werden mußte[89]. Die Isotherme des Glucoseglases stammt von MAKOWER und DYE[90].

Im Gebiet mittlerer und hoher relativer Drücke wird der Verlauf der Isotherme weitgehend durch das Entgegenwirken der elastischen Kräfte des Polymers und der osmotischen Treibkraft des Sorptionsvorganges bestimmt. Infolge der Spannung, die durch die Quellung hervorgerufen wird, übt die gequollene Phase einen Widerstand gegen die Aufnahme weiterer Wassermoleküle

aus (sogenannter Quellungsdruck). Dieser kann einem äußeren hydrostatischen Druck gleichgesetzt werden, der den Zutritt von neuen Wassermolekülen bei einer kleinen Erhöhung des Dampfdruckes gerade verhindern würde[82]. Sehr einleuchtend wurden diese Verhältnisse an Gummi erörtert[91, 92].

Die Spannung, die bei der Quellung des Polymeren entsteht, hängt von der Struktur desselben, d.h. vom Energiespektrum der Haftstellen zwischen den Makromolekülen, ab. Besonders wirksam in der Herabsetzung der Sorptionsfähigkeit ist die Vernetzung durch Hauptvalenzverbindungen[93], wozu s. Abb. 13.

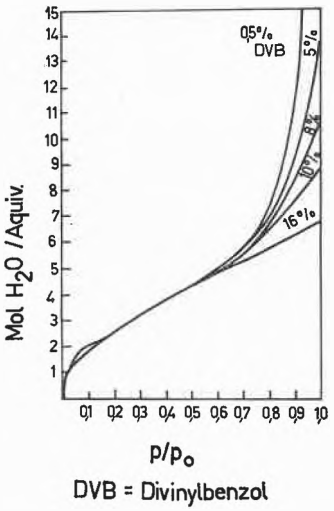


Abb. 13. Sorptionsisothermen der Polyvinylsulfonsäure bei verschiedenen Vernetzungsgraden[82]

Ähnlich wirken die kristallinen Bereiche der Hochpolymeren auf die Quellbarkeit der dazwischenliegenden amorphen Anteile ein.

Bei hohen relativen Dampfdrücken kommt die Sorption einem Lösungsvorgang der beweglichen Molekülsegmente der Polymerketten gleich[94]. Die Struktur des Sorbens ändert sich also bei jeder Änderung der sorbierten Wassermenge. Dies kommt u.a. auch im zeitlichen Verlauf der Sorptionsvorgänge an solchen Sorbentien zum Ausdruck, wobei sich die primäre Wasseraufnahme oder -abgabe oft viel rascher vollzieht als die dadurch hervorgerufene Strukturänderung[95].

4.2.2. Schwach polare Sorbentien

Zu den schwachpolaren hochmolekularen Sorbentien zählen die acylierten Cellulosen, Polyvinylalkohol und eine Reihe anderer Polymere. Diese Substanzen zeichnen sich durch eine Isotherme vom Typ III aus, wie Abb. 14 zeigt.

Ähnliche Isothermen findet der Leser bei DAY[97] für Polystyrol, Cellulosetriacetat und Polyvinylchlorid.

Im Gegensatz zu den stark polaren Sorbentien verläuft die Sorption an diesen Substanzen vollständig re-

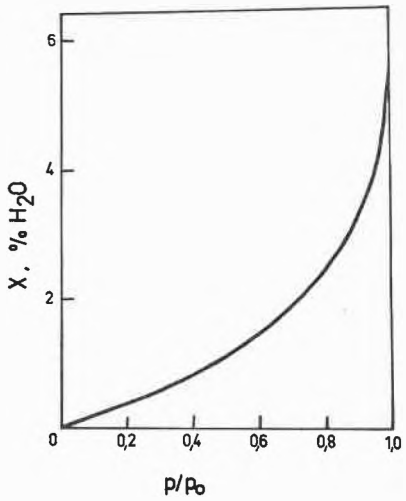


Abb. 14. Wasserdampf-Sorptionsisotherme des Polyvinylacetats bei $t = 40\,^{\circ}C$[96]

versibel, und die Enthalpieänderungen sind gleich oder sogar kleiner als die Kondensationswärme des Wassers. Bei höheren Temperaturen sorbieren solche Substanzen deshalb mehr Wasser als bei niedrigeren.

5. Kapillarkondensation

Die Kapillarkondensation ist eine weitgehend unspezifische Wasserbindungsart, die auf der Herabsetzung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten durch die Krümmung ihrer Oberfläche in einer Kapillare beruht. Die Individualität der Sorbentien bei dieser Wasserbindung kommt in der Porenstruktur und im Benetzungswinkel der Kapillarwände zur Geltung.

Der Zusammenhang zwischen Krümmung des Meniskus und Reduktion des Dampfdruckes in Poren von festen Sorbentien wird durch die Kelvinsche Gleichung beschrieben[98]:

$$\frac{p}{p_0} = e^{-2\sigma v \cos\theta / \bar{r} RT},$$

σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,
v = molares Volumen der Flüssigkeit,
θ = Benetzungswinkel der Kapillarwand,
$\bar{r}$ = harmonischer Mittelwert der beiden Krümmungsradien r_1 und r_2 bei nichtkreisförmigem Querschnitt der Kapillare, d.h.

$$\frac{2}{\bar{r}} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$ [99].

Der Winkel θ kann bei den meisten hydrophilen Sorbentien gleich Null gesetzt werden, womit das Glied $\cos\theta$ aus der Gleichung ausfällt. Ein wichtiges kapillarporöses Sorbens, die Aktivkohle, hat indessen eine mehr oder weniger hydrophobe Oberfläche, und der Cosinus des Benetzungswinkels wird mit 0,5 bis 0,6 angenommen. Dieser Winkel ist eine Funktion der Oberflächenbedeckung dieses Sorbens und könnte außerdem bei Adsorption und Desorption verschieden groß sein[100].

Bei $\theta > 90$°C kann keine Kapillarkondensation mehr auftreten.

Wenn ein Kapillarradius aus dem relativen Dampfdruck mit Hilfe der Kelvinschen Gleichung berechnet wird, ist für die Größe der trockenen Kapillare noch eine Korrektur anzubringen: Der Radius ist um die Dicke einer unimolekularen Sorbatschicht zu vergrößern[101]. Sind die Kapillaren nicht zylindrisch und von verschiedener Größe, so hat das $\bar{r}$ den Sinn eines äquivalenten Radius. Ein ideales Sorbens mit einheitlichen Poren vom Radius r wird den gleichen Dampfdruck ergeben wie das untersuchte reale Sorbens mit uneinheitlichen und unregelmäßig geformten Kapillaren.

Die Kelvinsche Gleichung ist in ihrer ursprünglichen Form nur für den Desorptionsast einer Sorptionsisotherme gültig, bei welchem sich das Phasengleichgewicht über einem bereits vorhandenen Meniskus einstellen kann. Für den Adsorptionsast wird eine gewisse Verzögerung der Meniskusbildung angenommen[102], die gleichzeitig als Ursache der Hysteresis bei der Kapillarkondensation angesehen wird.

Der Gültigkeitsbereich der Kelvinschen Gleichung bezüglich des Porenradius oder des relativen Druckes ist begrenzt. Von einer Kapillarkondensation kann nur bei Poren gesprochen werden, deren Durchmesser in trockenem Zustand mindestens etwa viermal so groß ist wie der Durchmesser eines Sorbatmoleküls. Es ist im weiteren fraglich, ob die Stoffkonstanten, die in der Kelvinschen Gleichung vorkommen, für die sorbierten Moleküle in so engen Poren noch die gleichen Werte haben wie im normalen Zustand. Die unterste Grenze der Anwendbarkeit der Gleichung für Wasserdampf kann deshalb im allgemeinen auf $p/p_0 = 0{,}2$ gesetzt werden.

5.1. Die Porenstruktur der festen Körper

Bei der Untersuchung der Porenstruktur von festen Körpern muß vor allem zwischen primärer und sekundärer Porenstruktur unterschieden werden. Unter primären Poren versteht man diejenigen, die sich innerhalb der Sorbensteilchen befinden. Die Poren zwischen den Teilchen werden als sekundär bezeichnet.

5.1.1. Primäre Porenstruktur

Von einer definierten Porenstruktur kann eigentlich nur bei den starren Festkörpern die Rede sein. Die meisten quellbaren Körper besitzen nämlich kein nennenswertes Porenvolumen[39, 41, 79, 103, 104]. Unter den natürlichen makromolekularen Materialien weist nur Holz eine ausgeprägte Porenstruktur auf. Erschwert wird die Untersuchung der Kapillarstruktur quellbarer Körper ferner dadurch, daß sich die Poren unter der Zugspannung der Kapillarflüssigkeit deformieren können, was zu starker Schrumpfung solcher Sorbentien führt.

Über die Morphologie der Porenstruktur von kapillarporösen Sorbentien sind Abhandlungen von Barrer und Mitarbeitern[105] und von de Boer[106] erschienen. Nach dem letzten Autor sind die Poren der meisten Festkörper entweder zylindrisch ohne besondere Ausweitungen oder von laminarer Gestalt. Letztere entstehen zwischen eng beieinanderliegenden ebenen Flächen (Graphit, Montmorillonit). Die Poren des Silicagels gehören zu einem Typ, der in erster Näherung zylindrisch ist und Ausbuchtungen verschiedener Größe und Gestalt aufweist. All diese Schlüsse wurden aus der Gestalt der Hysteresisschleifen gezogen. Über die Gruppierung der Poren und deren Verhältnis zum totalen Porenvolumen sowie zur spezifischen Oberfläche des Sorbens findet der Leser bei Juhola und Wiig[107] und Juhola und Mitarbeitern[108] einen Überblick.

Kapillarporöse Sorbentien werden anhand der Verteilung ihrer Poren nach dem äquivalenten Radius charakterisiert. Die einfachste Darstellung einer Porenverteilung ist ein Diagramm, in welchem das Sorbatvolumen als Funktion des Porenradius aufgetragen wird. Die

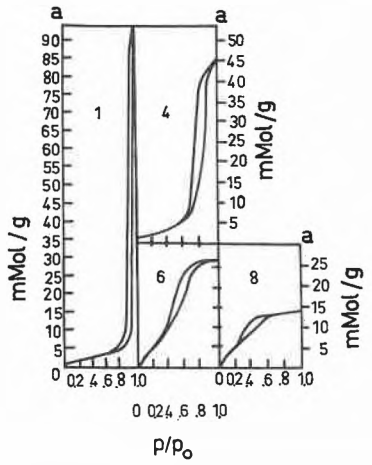


Abb. 15a. Sorptionsisothermen des Silicagels mit verschiedenen Porenverteilungen

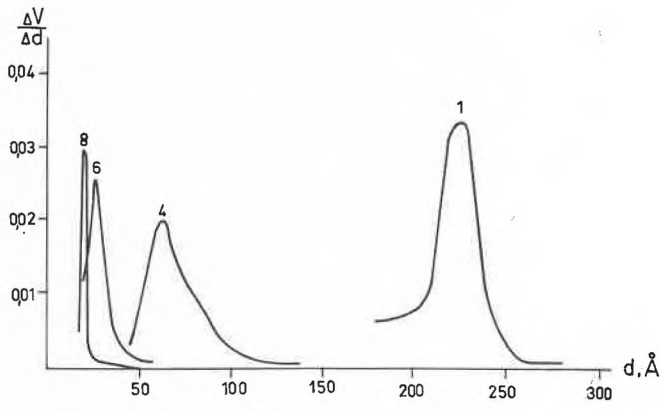


Abb. 15b. Porenverteilungskurven

Steigung dieser Kurve, dV/dr, gibt das Volumen an, welches die Poren mit Radien zwischen r und $(r + dr)$ einnehmen.

Die zwei bekanntesten kapillarporösen Sorbentien von größter theoretischer und praktischer Bedeutung sind Silicagel und Aktivkohle. Das Silicagel wurde in Tabelle 1 als hydrophile Substanz aufgeführt. Sorptionsisothermen dieses Sorbens wurden u. a. von KISELEV[110] veröffentlicht, wobei der Übergang der Isotherme vom Typ II in den Typ IV als Folge der Verschiebung der Porenverteilung gegen kleinere Dimensionen eindrücklich demonstriert ist, s. Abb. 15a und b (auszugsweise Darstellung der Originalabbildung).

Stark dehydratisiertes Silicagel weist eine Isotherme vom Typ V auf, vgl. Abb. 3. Charakteristische Isothermen diesen Typs hat die hydrophobe Aktivkohle, wie Abb. 16 zeigt[111].

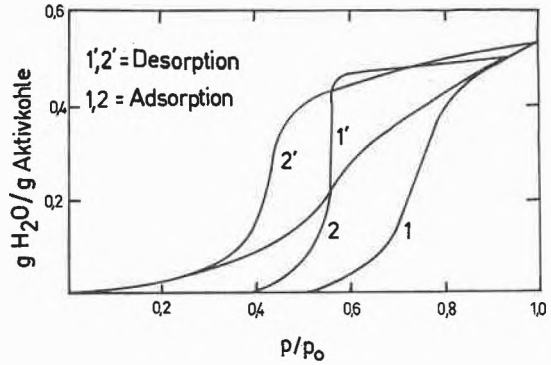


Abb. 16. Sorptionsisothermen der Aktivkohle vor (1,1′) und nach (2,2′) Oberflächenoxidation

5.1.2. Sekundäre Porenstruktur

Die Kapillarkondensation in den Zwischenräumen der Sorbensteilchen beginnt immer an den Berührungspunkten. Hier ist der Radius des Kapillarraumes gleich Null. Er wächst mit der Entfernung vom Berührungspunkt, wie Abb. 17 für kugelförmige Teilchen zeigt.

Die Krümmungsradien gehen in die Kelvinsche Gleichung nach folgender Formel ein:

$$\frac{2}{r} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}.$$

Diese Art der Kapillarkondensation geht ohne Hysteresis vor sich.

Die sekundäre Porenstruktur pulverförmiger Sorbentien ist druckabhängig. Bei loser Packung der Teilchen sind die Zwischenräume groß, und die Isotherme nähert sich der Achse $p/p_0 = 1$ asymptotisch. Gepreßte Proben können hingegen eine Isotherme vom Typ IV haben und sogar Hysteresis aufweisen[112, 113].

6. Sorption unter Bildung einer Lösung

Niedermolekulare wasserlösliche Substanzen können mit Wasserdampf in zwei verschiedenen Wechselwirkungsarten stehen, die als Extremfälle der Wasserdampfsorption betrachtet werden können. Die entsprechenden Systeme sind:

1. gesättigte Lösungen,
2. übersättigte Lösungen.

6.1. Sorption unter Bildung einer gesättigten Lösung

Für wasserlösliche, kristalline Substanzen gibt es bei jeder Temperatur einen bestimmten relativen Wasserdampfdruck, bei dem der feste Bodenkörper, die gesättigte Lösung und der Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieser Punkt des Phasendiagrammes ist dem Tripelpunkt der Einkomponenten-

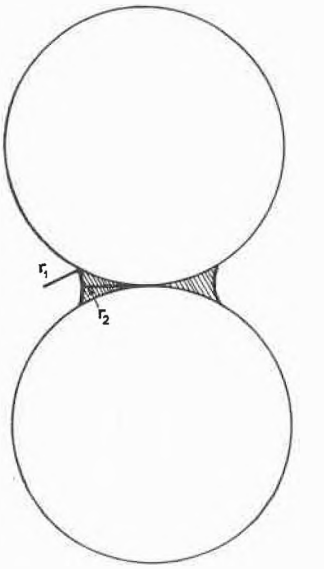


Abb. 17. Kapillarkondensation an einem Berührungspunkt[98]

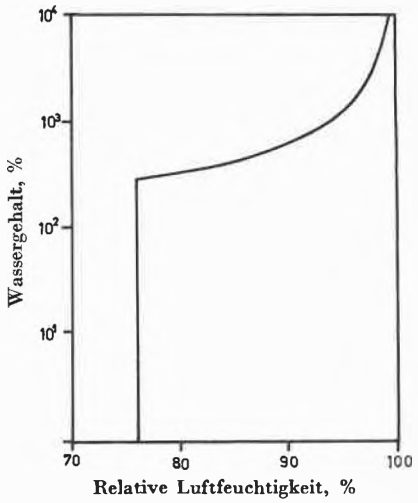


Abb. 18. Wasserdampf-Sorptionsisotherme des Natriumchlorids bei $t = 20\,°C$

systeme analog, ist jedoch im Gegensatz dazu monovariant. Nach allgemeinem Gebrauch wird der entsprechende relative Wasserdampfdruck als die kritische Luftfeuchtigkeit oder der hygroskopische Punkt der betreffenden Substanz bezeichnet. Unterhalb dieses relativen Druckes erfolgt eine mengenmäßig sehr geringe Sorption an der Kristalloberfläche. Bei der kritischen Luftfeuchtigkeit beginnen sich die Kristalle aufzulösen, und der relative Wasserdampfdruck bleibt bis zum vollständigen Verschwinden der festen Phase konstant. Bei höheren relativen Drücken nimmt die Isotherme der Lösung einen meistens sehr steilen Verlauf, wie Abb. 18 im Falle des Natriumchlorids zeigt[114].

Eine ausführliche Zusammenstellung der kritischen Luftfeuchtigkeiten vieler Elektrolyte findet der Leser im Buch von GÅL[115].

Bei unreinen Stoffen sind die Knicke selten so scharf. Mehrkomponentensysteme zeigen meist eine starke Erniedrigung der kritischen Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den einzelnen Komponenten[116, 117].

6.2. Sorption unter Bildung einer übersättigten Lösung

In vielen technisch wichtigen Sorbentien kommen übersättigte Lösungen als Bestandteile in amorphem festem Zustand vor[118]. Besonders leicht lassen sich Zucker und Aminosäuren in diesen Zustand überführen. Die Sorptionsisotherme solcher Lösungen ist vom Typ III und wird durch die Isotherme der Glucose in Abb. 12 repräsentiert. Ähnliche Sorptionseigenschaften weisen Saccharose in übersättigter Lösung[90] und Stärkesirup, ein typisches übersättigtes Mehrkomponentensystem[119], auf.

Übersättigte Elektrolytlösungen wurden bisher nur von STOKES und ROBINSON untersucht[120]. Calciumnitrat gibt besonders leicht übersättigte Lösungen. Eine solche Lösung geht beim Wasserentzug allmählich in ein Gel über, welches als ein festes ionisches Sorbens behandelt werden kann.

Eine Besonderheit solcher Sorbentien ist die Neigung zur Kristallisation beim Erreichen eines gewissen Wassergehaltes. Bei der Erhöhung des Wasserdampfdruckes nimmt der Wassergehalt vorerst zu, dann setzt die Kristallisation ein, und das vorher sorbierte Wasser wird wieder abgegeben. Diese Erscheinung wurde zuerst von SUPPLEE[121] an Milchzuckerglasen beobachtet und später von MAKOWER und Mitarbeitern[90] und PALMER und Mitarbeitern[122] mit Glucose und Saccharose gravimetrisch und röntgenographisch untersucht. Eine bekannte Folgeerscheinung der Kristallisation der amorphen Lactose ist die Diskontinuität der Sorptionsisotherme des sprühgetrockneten Milchpulvers bei $p/p_0 = 0{,}45$ bis $0{,}50$[121].

Die Desorptionsisothermen mancher wasserlöslicher organischer Substanzen nehmen infolge verzögerter Kristallisation einen kontinuierlichen Verlauf bis weit unter die kritische Luftfeuchtigkeit[123].

7. Hysteresis

Die Hysteresis der Wasserdampfsorption an festen Körpern besteht darin, daß die bei einem bestimmten Dampfdruck sorbierte Wassermenge abhängig ist vom Weg, auf dem das Gleichgewicht erreicht wurde. Wird ein bestimmter Druck von unten her eingestellt, so ist der Wassergehalt niedriger als beim Einstellen desselben Druckes von höheren Werten her. Die Isotherme der schrittweisen Befeuchtung liegt also tiefer als diejenige der Entwässerung.

Zu jedem Dampfdruck gehören zwei extreme Wassergehalte, deren geometrischer Ort die sogenannte unterste Adsorptionskurve bzw. die oberste Desorptionskurve ist. Die erste ergibt sich, wenn die Adsorption vom vollständig wasserfreien Zustand aus begonnen wird, während die zweite bei Desorption vom Gleichgewicht mit $p/p_0 = 1$ ausgehend erhalten wird. Die beiden Kurven schließen ein Gebiet, die Hysteresisschleife, ein, in welchem jeder Punkt durch geeignete Vorbehandlung des Sorbens auf unendlich vielen Wegen erreichbar ist.

Die Hysteresis ist eine reproduzierbare Erscheinung, d.h. sie kann mit demselben Sorbens bei konstanter Temperatur in sukzessiven Sorptionszyklen beliebige Male wiederholt werden. Hierbei kann die Hysteresisschleife ganz unverändert bleiben oder sich durch Alterungserscheinungen und Strukturänderungen etwas verschieben. Eine vollständige Reproduzierbarkeit wurde von RAO[124, 125] an kapillarporösen Sorbentien in sehr vielen Sorptionszyklen gefunden.

Ausgeprägte Sorptionshysteresis findet sich bei Sorption mit Hydratbildung, bei reiner Oberflächensorption, bei der Sorption mit Strukturänderung und bei der Kapillarkondensation. Eine diesbezügliche Übersicht der experimentellen Befunde wurde von ARNELL und MCDERMOT[126] veröffentlicht.

Echte Hysteresis darf nicht mit der Irreversibilität gewisser anderer Sorptionsmechanismen verwechselt werden. So treten bei der Chemisorption infolge chemischer Bindung des Wassers und bei der sogenannten ersten Dehydratation quellbarer und frischgefällter Gele stoffliche Änderungen im Sorbens auf, die bei weiteren Sorptionszyklen nicht mehr rückgebildet werden. Ebenfalls nur eine formelle Ähnlichkeit mit der Hysteresis weist die Entwässerungskurve mancher löslicher niedermolekularer Substanzen auf.

7.1. Hysteresis in der Hydratbildung

Hysteresis in der Wasserdampfsorption nach diesem Bindungsmechanismus tritt infolge der verzögerten Phasenbildung auf. Im Abschnitt 3.2 wurde dies am Beispiel des Calciumsulfates schon erwähnt. Besonders ausgeprägt tritt die Hysteresis bei den nichtstöchiometrischen Hydraten in Erscheinung. Abb. 4 zeigt dies am Beispiel des Montmorillonits. Ein weiteres Sorbens dieser Art ist das Kaliumbenzolsulfonat, dessen Sorptionsisothermen in Abb. 19 wiedergegeben sind.

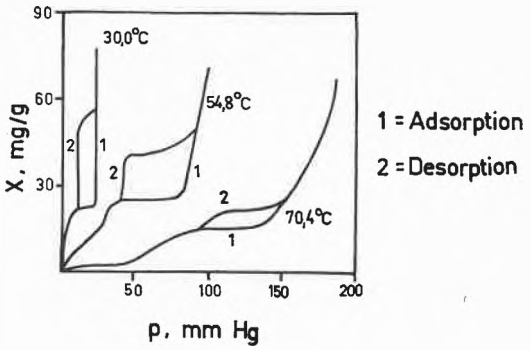


Abb. 19. Sorptionsisothermen des Kaliumbenzolsulfonates bei drei Temperaturen[127]

Im Gegensatz zum Montmorillonit erstreckt sich hier die Hysteresisschleife auf einen relativ engen Dampfdruckbereich und ist somit charakteristischer in ihrer Erscheinung. In beiden Fällen hängt die Hysteresis mit der Expansion des Kristallgitters infolge Penetration von Wassermolekülen zusammen. Um das Eindringen in die Kristallstruktur zu erwirken, ist eine gewisse Energie erforderlich, die nur bei höherer Aktivität des Wasserdampfes vorhanden ist. Bei der Desorption werden hingegen die schon sorbierten Moleküle fester gebunden und erst bei einem niedrigeren Wasserdampfdruck sprunghaft abgegeben.

Wenn die Hysteresisschleife weniger eckig ausgebildet ist als im Falle des Kaliumbenzolsulfonates, so ist dies auf eine Energieverteilung bei der Aufweitung der Kristallite verschiedener Größe zurückzuführen.

7.2. Hysteresis in der Sorption ohne Strukturänderung

Hysteresis tritt bei der reinen Oberflächensorption an hydrophilen kristallinen und amorphen Sorbentien nicht auf. Es kann höchstens eine Hysteresis bei höheren relativen Wasserdampfdrücken, bedingt durch die sekundäre Porenstruktur von pulverförmigen Sorbentien, auftreten. Eine Ausnahme bildet die mit Sauerstoff beladene Oberfläche des Graphons, einer graphitisierten Form des Rußes. Diese Erscheinung wurde von Pierce und Smith[69] beobachtet und ist in Abb. 9 dargestellt. Die Autoren erklären diese Hysteresis anhand der von Cassie[128] für Wollefaser entwickelten Theorie folgendermaßen: Das Wasser wird praktisch ausschließlich an aktiven Stellen der Oberfläche, die Sauerstoff tragen, sorbiert. Bei milder oxydativer Behandlung können diese sehr weit voneinander entfernt sein. Bei der Sorption unter steigenden Dampfdrücken bilden sich Inseln von Wassermolekülen an den aktiven Stellen aus, die bei weiterer Zunahme des Dampfdruckes ineinander fließen. Damit kommt ein jedes Wassermolekül unter den Einfluß der Anziehungskräfte mehrerer Sorptionszentren und wird deshalb bei Desorption nur bei einem niedrigeren relativen Dampfdruck abgegeben.

7.3. Hysteresis in der Sorption mit Strukturänderung

Die Hysteresis der Wasserdampfsorption an quellbaren Körpern ist eine sehr allgemeine Erscheinung. Sie hängt mit der Struktur dieser Sorbentien und mit dem Mechanismus der Wasserbindung zusammen. Die sowohl praktisch wie theoretisch bestfundierte Theorie der Sorptionshysteresis an quellbaren Körpern stammt von Barkas[75]. Sie basiert auf der Tatsache, daß die Deformationen solcher Körper nicht vollständig elastisch verlaufen. Es bleiben Restbeträge des deformierten Zustandes auch nach dem Nachlassen der deformierenden Kraft im Körper zurück. Solche Körper neigen dazu, ihre lockere Struktur, die während der Quellung entstanden ist, im Laufe der Desorption teilweise zu behalten. Dies führt zu kleineren Spannungen, zu vermindertem Quellungsdruck und zu größerer Sorptionsfähigkeit während der Desorption.

Die Schleife bei dieser Hysteresis erstreckt sich bis zu den niedrigsten relativen Wasserdampfdrücken hinab und wird nur beim vollständigen Entzug des Wassers, d.h. in wasserfreiem Zustand, geschlossen. Zur Veranschaulichung des Vorganges kann die Änderung des Abstandes zwischen der Ad- und Desorptionskurve als Funktion des relativen Dampfdruckes graphisch dargestellt werden[88, 129].

Die Frage, ob sich die Hysteresisschleife bei $p/p_0 = 1$ schließt oder – im Gegenteil – eine maximale Divergenz zeigt, wurde viel diskutiert. Dieses Problem ist experimentell genauso schwer zu lösen wie die Ermittlung der Menge des maximal gebundenen Wassers. Prinzipiell ist eine Hysteresis bei $p/p_0 = 1$ ebenso gut möglich wie bei jedem anderen relativen Dampfdruck[130]. Die Schleife ist selbstverständlich geschlossen, wenn die Desorptionskurve von einem Punkt in der Nähe von $p/p_0 = 1$ aus begonnen wird, der vorher durch Adsorption erreicht wurde. Eine starke Hysteresis tritt jedoch meistens auf, wenn die Adsorptionskurve bei $p/p_0 = 1$ durch Befeuchtung aus der Dampfphase beendet und die Desorptionskurve nach Eintauchen ins Wasser begonnen wird. Selbst in der Löslichkeit von makromolekularen Substanzen treten hysteresisähnliche Erscheinungen auf, wie dies am Beispiel der Gelatine von Mardles[131] gezeigt wurde.

Unter geeigneten Bedingungen kann jedoch eine Schließung der Schleife herbeigeführt werden[132]. Gewisse Polysaccharide, wie Dextran, schließen ihre Hysteresisschleife schon bei einem relativen Dampfdruck unterhalb von 1. Die Ursache dafür ist eindeutig der Übergang aus dem Gel- in den Solzustand[133].

Bezüglich Hysteresis ist die sogenannte erste Dehydratationskurve der meisten nativen Hochpolymere nicht maßgebend. Diese liegt durchwegs höher als sämtliche Ad- und Desorptionskurven, die mit einem schon einmal entwässerten Sorbens bestimmt wurden. Diese zuerst von Urquhart[134] an Cellulose beobachtete Erscheinung ist die Folge der tiefgehenden strukturellen

Änderungen, die bei der ersten Entwässerung vom nativen Zustand aus erfolgen. Solche Strukturänderungen sind jedoch bei der ersten Dehydratation meist nicht abgeschlossen, sie gehen vielmehr in sehr vielen darauffolgenden Sorptionszyklen weiter, wenn auch in ständig abnehmendem Maße. Dies ist der Grund dafür, warum die Struktur solcher Sorbentien neuerdings vor der eigentlichen Untersuchung der Wasserdampfsorption nach einem geeigneten Be- und Entfeuchtungsverfahren stabilisiert wird[135].

Kurven innerhalb der Hysteresisschleife, die sogenannten Scanning-Kurven (engl. scanning curves), wurden an quellbaren Körpern selten aufgenommen. Sie schließen sich der untersten Adsorptionskurve bzw. der obersten Desorptionskurve nur bei den beiden extremen relativen Dampfdrücken, bei $p/p_0 = 0$ bzw. 1, an, wenn auch die Empfindlichkeit der Untersuchungsmethoden vielfach ungenügend ist, um die noch bestehenden kleinen Abweichungen in gewissen Druckbereichen nachzuweisen.

Mit steigender Temperatur wird die Hysteresisschleife quellbarer Körper im allgemeinen enger und verschwindet in gewissen Fällen ganz. Bei Cellulose ist sie noch bei $t = 100\,°C$ vorhanden[136]. Diese Abnahme deutet auf zunehmende Beweglichkeit der Kettensegmente bei höheren Temperaturen hin.

7.4. Hysteresis in der Kapillarkondensation

Die Hysteresis in der Kapillarkondensation wird meistens mit der Verschiedenheit der Krümmungsradien des Meniskus bei Ad- und Desorption erklärt. Die Gestalt der Hysteresisschleife ist somit von der Porenstruktur der Sorbentien abhängig.

Für eine zylindrische, an beiden Enden offene Kapillare vom Radius r läßt sich z.B. eine einfache Formulierung der Hysteresis aus der Kelvinschen Gleichung ableiten.

Bei Adsorption wird die Wand der Kapillare zunächst mit einer Sorbatschicht belegt, für welche die beiden Krümmungsradien $r_1 = r$ und $r_2 = \infty$ sind. Nach dem im Abschnitt 5 Gesagten gilt die Beziehung[98]:

$$\frac{2}{r} = \frac{1}{r}.$$

Bei der Desorption ist die Kapillare anfänglich mit Wasser gefüllt. Die Verdampfung erfolgt von einem bereits bestehenden Meniskus, für welchen $r_1 = r_2 = r$ sind. In diesem Fall gilt also, daß

$$\frac{2}{r} = \frac{2}{r}.$$

Daraus folgt, daß die relativen Drücke bei Adsorption, p_a/p_0, bzw. bei Desorption, p_d/p_0, in folgender Beziehung zueinander stehen:

$$\ln \frac{p_a}{p_0} = \frac{1}{2} \ln \frac{p_d}{p_0}.$$

Der relative Dampfdruck beim Füllen der Kapillare ist also größer als bei ihrer Entleerung.

Eine andere Theorie der Sorptionshysteresis, die Tintenflasche-Theorie (engl. ink bottle theory)[137], basiert auf dem Modell einer einseitig offenen Kapillare mit kurzem, engem Hals. Über diese und andere Möglichkeiten der Deutung einer Hysteresisschleife hat DE BOER[106] einen umfassenden Artikel veröffentlicht.

Die Hysteresis in der Kapillarkondensation ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schleife an beiden Enden geschlossen ist. Nach unten erstreckt sich die Hysteresis bis etwa $p/p_0 = 0{,}35$[100], während sie gegen höhere relative Dampfdrücke um so früher verschwindet, je kleiner die Poren sind.

Ähnlich wie bei den quellbaren Körpern ist die erste Dehydratationskurve frischgefällter Gele nicht reproduzierbar. Hierzu ist auch die Syneresis zu erwähnen, die sich in einer spontanen Wasserabgabe solcher Gele unter Schrumpfung äußert. Die Strukturänderungen bei der ersten Entwässerung des Silicagels wurden besonders eingehend von VAN BEMMELEN[138] untersucht.

Die Scanning-Kurven für Wasserdampf an Aktivkohle wurden von EMMETT[111] untersucht. Die Adsorptionskurven, aufgenommen im Anschluß an eine unvollständige Entwässerung, gehen schon bei relativ niedrigem p/p_0 in die unterste Adsorptionskurve über. Andererseits gehen die Desorptionskurven im Anschluß an eine unvollständige Befeuchtung erst in der Nähe der unteren Schließung der Hysteresisschleife in die oberste Desorptionskurve über.

Bei Silicagel und anderen Metalloxidgelen wurden die Scanning-Kurven von RAO[139, 140] untersucht. Es zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten wie bei der Aktivkohle, indem die Desorptionskurven relativ rasch in die oberste Desorptionskurve hineinlaufen, während die Scanning-Kurven bei der Adsorption sich erst in der Nähe von $p/p_0 = 1$ dem obersten Punkt der Hysteresisschleife nähern.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Direktor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Bern, danke ich für die vielen Diskussionen und Anregungen, welche wesentlich zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Literatur

1 G. N. CHRISTENSEN und K. E. KELSEY, *Holz Roh- und Werkstoff 17* (1959) 178–88.
2 S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton University Press, Princeton (USA) 1943.
3 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Lieferung 5, System-Nummer 3, S. 1317, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
4 A. LYKOW, *Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung*, Verlag Technik, Berlin 1955.
5 A. J. STAMM, *Tappi 33* (1950) 435–9.
6 A. G. OBLAD, S. W. WELLER und G. A. MILLS, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 309–16.
7 R. M. BARRER, in W. E. GARNER (ed.), *Chemisorption*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, Diskussion S. 89/90.

8 O. M. Dzighit, A. V. Kiselev, G. G. Muttik und L. D. Belyakova, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, l.c.*, S. 339–42.
9 J. J. Kipling und D. B. Peakall, in W. E. Garner (ed.), *Chemisorption, l.c.*, S. 59–67.
10 W. F. Kisselew, *Z. Chem. 7* (1967) 369–78.
11 A. I. Sarakhov, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic. Chem. Sect. 112* (1957) 55–7.
12 S. J. Gregg, in W. E. Garner (ed.), *Chemisorption, l.c.*, S. 68–75.
13 D. R. Glasson, *J. Appl. Chem.* (London) *8* (1958) 798–803
14 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca (USA) 1955.
15 G. J. Young, *J. Colloid Sci. 13* (1958) 67–85.
16 M. K. B. Day und V. J. Hill, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 946–50.
17 H. W. Kohlschütter und G. Kämpf, *Z. anorg. allg. Chem. 292* (1957) 298–310.
18 M. M. Egorov, T. S. Egorova, V. F. Kiselev und K. G. Krasalnikov, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic. Chem. Sect. 114* (1957) 325–9.
19 A. V. Kiselev und G. G. Muttik, *Colloid J.* USSR *19* (1957) 563–71.
20 L. G. Ganichenko und V. F. Kiselev, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic. Chem. Sect. 136* (1961) 431–4.
21 W. Feitknecht und H. Braun, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2040–53.
22 S. Brunauer, D. L. Kontro und C. H. Weise, *Can. J. Chem. 34* (1956) 1483–96.
23 J. J. Kipling und D. B. Peakall, *J. Chem. Soc. 1957*, 834–42.
24 J. H. de Boer und G. M. M. Houben, *Proceedings of the International Symposium on Reactivity of Solids*, Gothenburg 1954, Part I, S. 237–41.
25 R. M. Barrer und G. C. Bratt, *J. Physic. Chem. Solids 12* (1959) 130–45.
26 M. F. C. Ladd und W. H. Lee, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 1840–3.
27 R. M. Barrer, in *XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie*, Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1957, S. 113–33.
28 D. G. R. Bonnell und L. W. Burridge, *Trans. Faraday Soc. 31* (1935) 473–8.
29 E. M. Collins und A. W. C. Menzies, *J. Physic. Chem. 40* (1936) 379–97.
30 G. B. Frost, K. A. Moon und E. H. Tompkins, *Can. J. Chem. 29* (1951) 604–32.
31 R. W. Mooney, A. G. Keenan und L. A. Wood, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1371–4.
32 A. C. Zettlemoyer, G. J. Young und J. J. Chessik, *J. Physic. Coll. Chem. 59* (1955) 962–6.
33 R. M. Barrer, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, University of Bristol*, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 6–34.
34 R. M. Barrer und D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc. 50* (1954) 980–9.
35 F. C. Edwards und R. R. Baldwin, *Anal. Chem. 23* (1951) 357–61.
36 L. E. Copeland und R. H. Bragg, *J. Physic. Coll. Chem. 58* (1954) 1075–7.
37 R. I. Razouk, A. S. Salem und R. S. Mikhail, *J. Physic. Coll. Chem. 64* (1960) 1350–5.
38 P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1949.
39 J. A. Howsmon, in E. Ott, H. M. Spurlin, *Cellulose and Cellulose Derivates*, 2nd ed., Interscience, New York/London 1955, S. 393–441.
40 P. H. Hermans, *Contributions to the Physics of Cellulose Fibres*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1946.
41 P. H. Hermans. in H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Vol. II: *Reversible Systems*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1949, S. 512–80.
42 W. Kast und R. Schwarz, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 228–33.
43 T. C. Powers und T. L. Brownyard, *Proc. Amer. Concrete Inst. 43* (1947) 101–32.
44 W. O. Milligan, G. L. Bushey und A. L. Draper, *J. Physic Coll. Chem. 55* (1951) 44–53.
45 H. E. Wirth und W. L. Kosiba, *J. Physic. Chem. 60* (1956) 923–6.
46 W. O. Milligan und H. B. Weiser, *J. Physic. Chem. 41* (1937) 1029–40.
47 J. H. de Boer, J. J. Steggerda, J. M. H. Fortuin und P. Zwietering, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 93–101.
48 J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, George Routledge, London 1932, S. 171.
49 R. M. Barrer, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, University of Bristol, 1958*, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 6–34.
50 R. M. Barrer, *Brit. Chem. Eng. 4* (1959) 267–79.
51 G. F. Hüttig, O. Theimer und W. Mehlo, *Kolloid-Z. 121* (1951) 50–4.
52 O. Theimer, *Kolloid-Z. 121* (1951) 54–7.
53 Y. C. Wu und L. E. Copeland, in S. Brunauer, *Solid Surfaces and the Solid-Gas Interface*, Advances in Chemical Series Nr. 33, J. Amer. Chem. Soc., Washington D. C. 1961, S. 357–68.
54 H.-P. Boehm und G. Kämpf, *Z. physik. Chem.* (Neue Folge) *23* (1960) 257–66.
55 W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York 1952.
56 L. Spenadel, *The Adsorption of Water on Titanium Dioxide*, Dissertation, University of Cincinnati, 1956.
57 W. D. Harkins und G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 919–27.
58 G. Jura und W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 1356–62.
59 S. S. Roginski, *Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen*, Akademie-Verlag, Berlin 1958.
60 K. S. W. Sing und J. D. Madeley, *J. Appl. Chem.* (London) *4* (1954) 365–8.
61 S. P. Zhdanov, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic. Chem. Sect. 120* (1958) 277–81.
62 B. V. Derjaguin und Z. M. Zorin, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 145–52.
63 R. I. Razouk und A. S. Salem, *J. Physic. Chem. 52* (1948) 1208–27.
64 P. H. Emmett und M. Cines, *J. Physic. Chem. 51* (1947) 1248–62.
65 J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, G. Routledge, London 1932, S. 221 ff.
66 S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 309–19.
67 D. M. Young und A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths Sci. Publ., London 1962.
68 W. D. Harkins, G. Jura und E. H. Loeser, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 554–7.
69 C. Pierce und R. N. Smith, *J. Physic. Coll. Chem. 54* (1950) 784–94.
70 F. H. Healey, Y. F. Yu und J. J. Chessik, *J. Physic. Chem. 59* (1955) 399–402.
71 P. G. Hall und F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc. 58* (1962) 1734–45.
72 S. J. Birstein, *J. Meteorol. 12* (1955) 324–31.
73 N. N. Moskvitin, M. M. Dubinin und A. I. Sarakhov, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic Chem. Sect. 120* (1958) 725–8.
74 J. R. Katz, *Trans. Faraday Soc. 29* (1933) 279–300.
75 W. W. Barkas, *The Swelling of Wood under Stress*, London, His Majesty's Stationary Office, 1949.
76 H. J. Frey und W. J. Moore, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 3644–9.
77 D. K. Ramsden, F. Wood und G. King, *J. Appl. Polymer Sci. 10* (1966) 1191–201.
78 S. W. Benson, D. A. Ellis und R. W. Zwanzig, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2102–5.
79 N. N. Hellman und E. H. Melvin, *J. Amer. Chem. 72* (1950) 5186–8.
80 B. W. Low und F. M. Richards, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2511–8.
81 A. R. Urquhart und A. M. Williams, *J. Textile Inst. Trans. 15* (1924) 433–42.
82 G. E. Boyd und B. A. Soldano. *Z. Elektrochem. 57* (1953) 162–72.
83 H. B. Bull, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 1499–507.
84 L. Valentine, *Ann. Sci. Textiles Belges*, Nr. 4 (Décembre 1955) S. 206–30.
85 A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina und A. I. Suvorova, *Proc. Acad. Sci.* USSR, *Physic. Chem. Sect. 120* (1958) 377–9 .
86 E. Filby und O. Maass, *Can. J. Chem. Res. 7* (1932) 162–77.
87 V. A. Kargin, *J. Polymer. Sci. 23* (1957) 47–55.
88 R. Jeffries, *J. Textile Inst. Trans. 51* (1960) 339–74.

89 J.A.Howsmon, *Textile Res. J. 19* (1949) 152–62.
90 B.Makower und W.B.Dye, *J. Agric. Food Chem. 4* (1956) 72–7.
91 H.H.Lowry und G.T.Kohman, *J. Physic. Chem. 31* (1937) 21–57.
92 H.Veith, Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Siemens-Werke, *Werkstoff-Sonderheft*, Julius Springer, Berlin 1940.
93 K.W.Pepper, *J. Appl. Chem.* (London) *1* (1951) 124–32.
94 T.Kawai, *J. Polymer Sci. 37* (1959) 181–98.
95 W.W.Brandt und R.S.Budrys, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 600–4.
96 L.J.Thompson und F.A.Long, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5886/7.
97 A.G.Day, *J. Oil Coulor Chemists' Assoc. 38* (1955) 782–93.
98 G.N.Lewis und M.Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, Ed. McGraw-Hill, New York/London 1923.
99 P.C.Carman, *J. Physic. Coll. Chem. 57* (1953) 56–64.
100 N.K.Adams, *Disc. Faraday Soc. 3* (1948) 5–11.
101 L.H.Cohan, *J. Amer. Soc. 66* (1944) 98–105.
102 A.G.Foster, *Trans. Faraday Soc. 28* (1932) 645–57.
103 J.M.Preston und M.V.Nimkar, *J. Textile Inst. Trans. 43* (1952) 402–22.
104 G.King, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society*, University of Bristol, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 322–37.
105 R.M.Barrer, N.McKenzie und J.S.S.Reay, *J. Colloid Sci. 11* (1956) 479–95.
106 J.H.de Boer, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, l.c.*, S. 68–94.
107 A.J.Juhola und E.O.Wiig, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2069–77.
108 A.J.Juhola, A.J.Palumbo und S.B.Smith, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 61–4.
109 W.O.Milligan und H.H.Rachford jr., *J. Physic. Chem. 51* (1947) 333–59.
110 A.V.Kiselev, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, l.c.*, S. 195–226.
111 P.H.Emmett, *Chem. Rev. 43* (1948) 69–148.
112 P.J.Sereda und R.F.Feldman, *J. Appl. Chem.* (London) *13* (1963) 150–8.
113 P.C.Carman und F.A.Raal, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 209* (1951) 59–69.
114 F.Kollmann und A.Schneider, *Holz Roh- und Werkstoff 17* (1959) 212–8.
115 S.Gál, *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967.
116 J.R.Adams und A.R.Merz, *Ind. Eng. Chem. 21* (1929) 305–7.
117 L.W.Elder, *Mod. Packaging 1949* (23. Oktober) 138–42, 196, 198.
118 G.W.White und S.H.Cakebread, *J. Food Technol. 1* (1966) 73–82.
119 J.E.Cleland und W.R.Fetzer, *Ind. Eng. Chem. 36* (1944) 552–5.
120 R.H.Stokes und R.A.Robinson, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1870–8.
121 G.C.Supplee, *J. Dairy Sci. 9* (1926) 50–61.
122 K.J.Palmer, W.B.Dye und D.Black, *J. Agric. Food Chem. 4* (1956) 77–81.
123 R.Heiss, *Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.
124 K.S.Rao, *J. Physic. Chem. 45* (1941) 500–6.
125 K.S.Rao, *J. Physic. Chem. 45* (1941) 522–31.
126 J.C.Arnell und H.L.McDermot, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 113–21.
127 R.M.Barrer, J.Drake und T.V.Whittam, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 219* (1953) 32–53.
128 A.B.D.Cassie, *Disc. Faraday Soc. 3* (1948) 11–6.
129 K.E.Kelsey, *Australian J. Appl. Sci. 8* (1957) 42–54.
130 W.W.Barkas, *Disc. Faraday Soc. 3* (1948) 108–10.
131 E.W.J.Mardles, *Trans. Faraday Soc. 26* (1930) 750–60.
132 D.K.Ashpole, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 212* (1952) 112–23.
133 N.W.Taylor, J.E.Cluskey und F.R.Senti, *J. Physic. Coll. Chem. 65* (1961) 1810–6.
134 A.R.Urquhart, *J. Textile Inst. Trans. 20* (1929) 125–32.
135 M.Wahba, S.Nashed und K.Aziz, *J. Textile Inst. Trans. 49* (1958) 519–31.
136 A.R.Urquhart und A.H.Williams, *J. Textile Inst. Trans. 15* (1924) 559–72.
137 H.S.Taylor, *A Treatise on Physical Chemistry*, 2nd ed., Vol. 2, Van Nostrand, New York 1932.
138 J.M. van Bemmelen, *Die Absorption*, Steinkopff, Dresden 1910.
139 K.S.Rao, *J. Physic. Chem. 45* (1941) 506–12.
140 K.S.Rao, *J. Physic. Chem. 45* (1941) 513–7.

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

Über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase

Summary

The oxidation of acetaldehyde in the liquid phase with molecular oxygen (air) at 75 °C and 30 at has been studied. Acetic acid is formed generally through the intermediate peracetic acid, but also by a simultaneous step through diacetyl. The latter is formed by dimerisation of acetyl-radicals and gives through further oxidation, beside acetic acid, a certain amount of carbon dioxide and water. By the means of kinetic analysis, it is shown that two routes lead to the simultaneous formation of carbon dioxide and methane. One is the direct degradation of acetaldehyde and the other is the degradation of acetic acid. The former is neither influenced by catalyst concentration nor by air-throughput, but the degradation of acetic acid can be practically avoided by increasing the amount of the catalyst. Catalyst concentration and air-throughput are alternating with each other in that sense that with increasing catalyst concentration and decreasing air-throughput, the selectivity of acetic acid formation is increased. On the basis of the kinetic analyses a new formulation of the microreaction mechanism is proposed.

Für die Herstellung synthetischer Essigsäure existieren hauptsächlich drei bedeutende Verfahren, unter denen bis heute an erster Stelle die Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase steht. Daneben spielen die Flüssigphasenoxydation von Butan sowie die Gasphasenoxydation von Äthanol eine gewisse Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den Zusammenhang zwischen Begasungsdichte und Katalysatorkonzentration auf die Ausbeute an Essigsäure abzuklären und aufgrund eines makrokinetischen Modells vermehrten Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Um die Charakteristik einer Oxydationsreaktion zu studieren, ist es in der Regel notwendig, sich zu vergewissern, daß die Reaktion in der kinetischen Region abläuft. Dies bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Diffusion des Sauerstoffes abhängig ist.

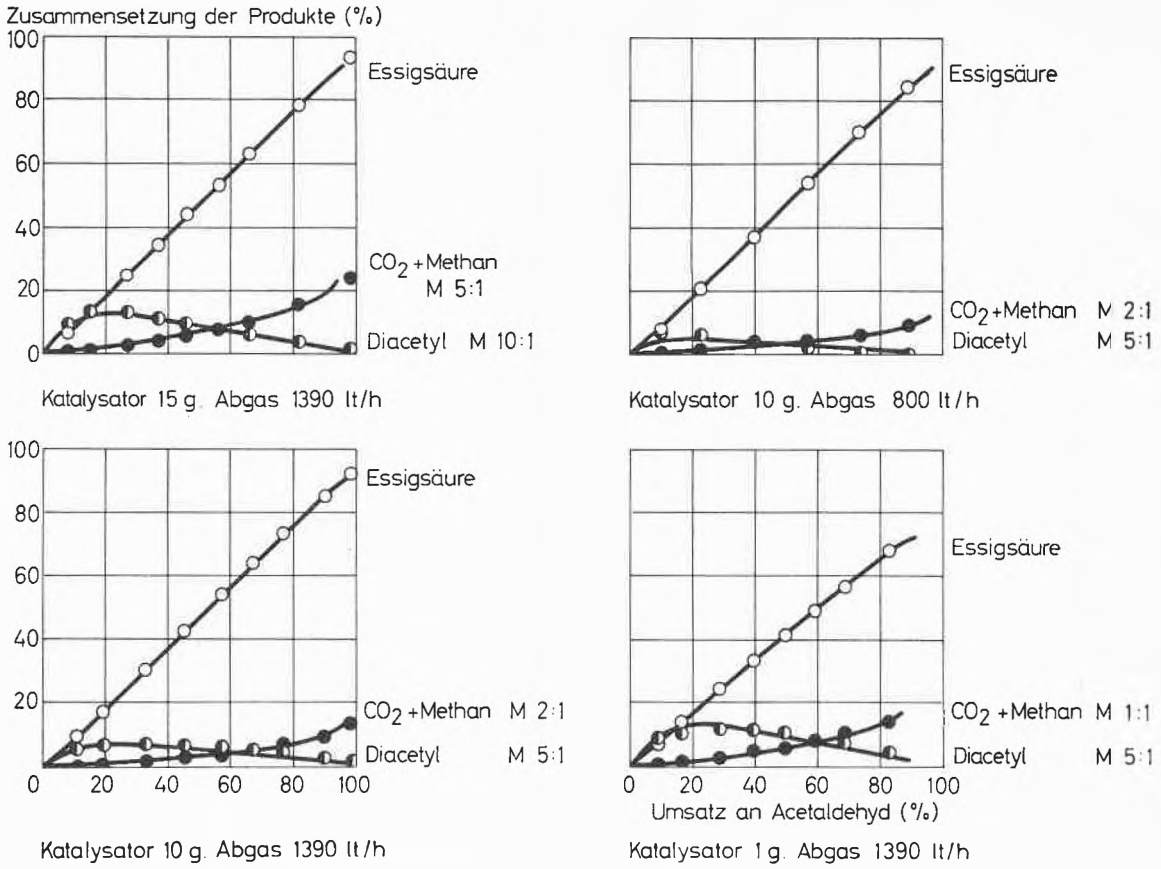


Abb. 1. Kinetische Kurven der Bildung von Essigsäure, Diacetyl sowie Kohlendioxyd und Methan für verschiedene Katalysatorkonzentrationen und Luftdurchsätze. Punkte = gemessen, Kurven = berechnet

Die Acetaldehydoxydation ist eine leicht ablaufende Reaktion, und so stellt beispielsweise bei 70 °C bis zu recht hohen Begasungsdichten die Diffusion des Sauerstoffes in die flüssige Phase bzw. die Zuführungsgeschwindigkeit des Oxydationsgases den limitierenden Schritt dar. Daß die vorliegenden Versuche im Diffusionsgebiet durchgeführt wurden, liegt darin begründet, daß die Ausbeute an Essigsäure von der Katalysatorkonzentration wie auch von der Begasungsdichte abhängig ist.

Aus diesem Grund wurde als Integrationsvariable nicht die Zeit, sondern der Umsatz eingeführt [vgl. Gleichungen (1) bis (3)]. Auf diese Weise konnten relative Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, denen im Vergleich zueinander eine Aussagekraft zugeschrieben werden kann.

In Abb. 1 sind zur Illustration einige typische Kurvenbilder wiedergegeben, wie sie bei der Acetaldehydoxydation erhalten werden. Es ist ersichtlich, daß Diacetyl ein unbeständiges Zwischenprodukt darstellt, da es ein Maximum durchläuft, während die Anteile an Kohlendioxid und Methan mit steigendem Umsatz stetig zunehmen. Aufgrund einer genauen kinetischen Analyse der Meßdaten (Punkte), bei der eine ganze Reihe solcher Kurven mit Hilfe eines Analogrechengerätes simuliert und überprüft wurden, konnte folgendes Makroreaktionsschema festgelegt werden:

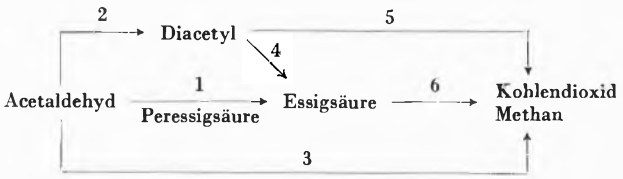


Abb. 2. Makroreaktionsschema

Unter der Annahme dieses Mechanismus ergeben sich folgende Umsatzgleichungen:

$$\frac{d[\mathrm{AcOH}]}{d[\mathrm{AcH}]} = \frac{k_1[\mathrm{AcH}] + k_4[\mathrm{DiAc}] - k_6[\mathrm{AcOH}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\mathrm{AcH}]} \quad (1)$$

$$\frac{d[\mathrm{DiAc}]}{d[\mathrm{AcH}]} = \frac{k_2[\mathrm{AcH}] - k_4[\mathrm{DiAc}] - k_5[\mathrm{DiAc}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\mathrm{AcH}]} \quad (2)$$

$$\frac{d[\mathrm{CO_2} + \mathrm{CH_4}]}{d[\mathrm{AcH}]} = \frac{k_3[\mathrm{AcH}] + k_5[\mathrm{DiAc}] + k_6[\mathrm{AcOH}]}{(k_1 + k_2 + k_3)[\mathrm{AcH}]} \quad (3)$$

In Tabelle 1 sind die mit dem Analogrechengerät aufgrund der Gleichungen (1) bis (3) ermittelten relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Es handelt sich hierbei, wie bereits erwähnt, nicht um absolute, sondern um relative Größen.

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Katalysatormenge und des Luftdurchsatzes bei der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase

Eduktzusammensetzung:	Acetaldehyd	43 Mol (Paraldehydgehalt etwa 1 bis 3%)
	Wasser	6 Mol
	Katalysator	$Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$
Reaktionsbedingungen:	Temperatur	75 °C
	Druck	30 atü
	Rührer	1500 U/min

Katalysator g	Abgasmenge Liter/h	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
40	1390	0,045	0,0030	0,0012	0,532	0,226	0,00013
	1600	0,047	0,0039	0,0011	0,641	0,352	0,00015
	1890	0,049	0,0050	0,0012	0,746	0,282	0,00024
	2000	0,050	0,0055	0,0020	0,820	0,237	0,00034
30	1390	0,044	0,0031	0,0013	0,520	0,165	0,00012
	1600	0,045	0,0052	0,0015	0,527	0,142	0,00028
	1890	0,047	0,0056	0,0011	0,700	0,235	0,00030
	2000	0,048	0,0057	0,0010	0,800	0,210	0,00051
20	1390	0,042	0,0035	0,0011	0,424	0,225	0,00025
	1890	0,045	0,0060	0,0013	0,677	0,253	0,00064
	2000	0,046	0,0070	0,0019	0,650	0,236	0,00103
15	1390	0,041	0,0037	0,0014	0,425	0,073	0,00120
10	800	0,036	0,0030	0,0012	0,248	0,290	0,00086
	1390	0,041	0,0050	0,0014	0,350	0,184	0,00111
	1600	0,041	0,0055	0,0012	0,390	0,251	0,00283
	1890	0,043	0,0074	0,0014	0,490	0,215	0,00237
	2000	0,045	0,0085	0,0013	0,411	0,344	0,00400
5	1390	0,040	0,0060	0,0015	0,200	0,150	0,00311
	1890	0,042	0,0085	0,0017	0,214	0,294	0,00410
1	1390	0,040	0,0080	0,0017	0,039	0,460	0,00490

Die Bildung der Spaltprodukte (Kohlendioxid und Methan) hat einen Abfall der Ausbeute an Essigsäure zur Folge. Nach dem eingangs aufgestellten Makromechanismus wird neben Acetaldehyd auch Essigsäure in Kohlendioxid und Methan gespalten. Diese Annahme beruht sowohl auf Literaturangaben[1] als auch auf dem Kurvenverlauf in Abb. 1. Um diese Annahme zu erhärten, wurden die experimentellen Werte für Methan von jedem einzelnen Versuch nach dem Reaktionsschema in Abb. 3 mit dem Analogrechengerät simuliert.

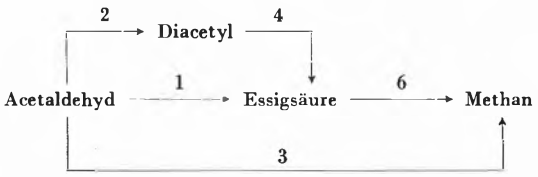


Abb. 3. Reaktionsschema

Damit war die Möglichkeit gegeben, zu zeigen, daß sowohl Essigsäure wie auch Acetaldehyd in die beiden Spaltprodukte abgebaut werden. Natürlich wurden bei dieser Überprüfung die eingangs bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten am Analogrechengerät fix eingestellt. In Abb. 4 ist eine Auswahl solcher Kurven

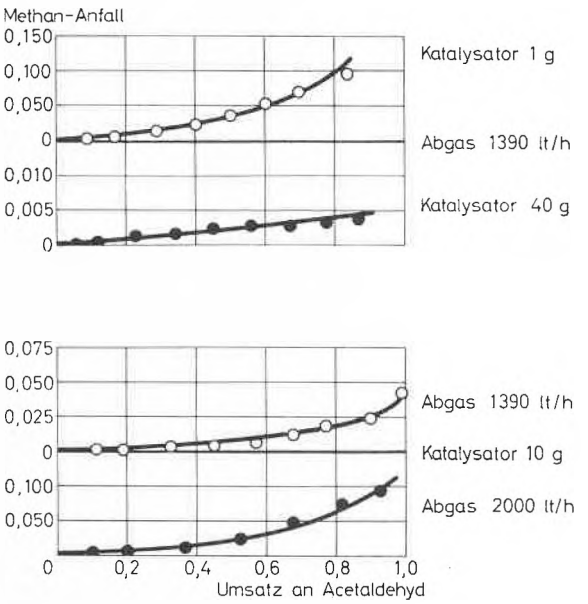


Abb. 4. Methankonzentration in Funktion des Acetaldehydumsatzes

wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten beweist die Richtigkeit des aufgestellten Makromechanismus. Speziell aber wird damit der Zerfall der Essigsäure zu Kohlendioxid und Methan bewiesen.

[1] I.V. Berezin und A.M. Ragimova, *Zhur. Fiz. Khim. 36* (1962) 581.

Nachfolgend soll näher auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Luftdurchsatz eingegangen werden. In Abb. 5 sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Abgasmenge bei 10 g Katalysatorzusatz dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die direkte Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure (k_1) mit steigendem Luftdurchsatz zunimmt. Dasselbe gilt aber auch für die Bildung von Diacetyl aus Acetaldehyd, Essigsäure aus Diacetyl sowie den Essigsäurezerfall, während der Acetaldehyd- und Diacetylzerfall in Spaltprodukte ungefähr konstant bleiben.

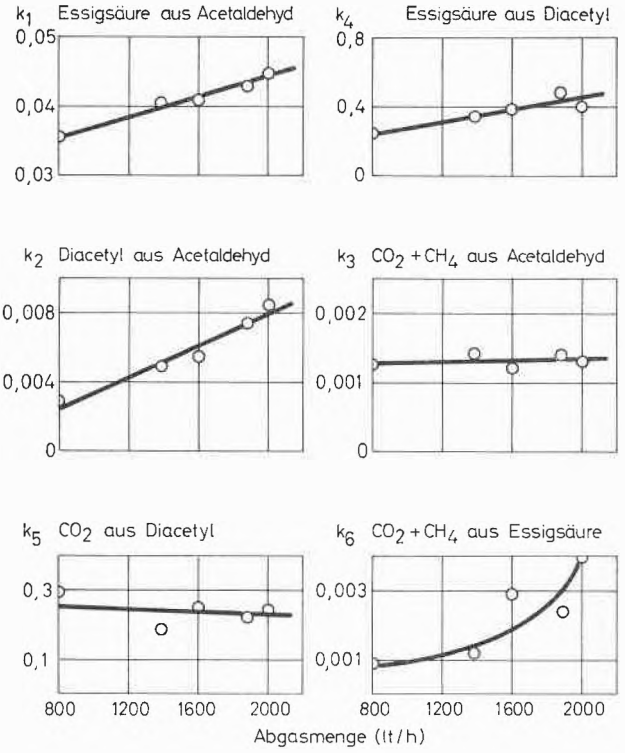


Abb. 5. Einfluß des Luftdurchsatzes auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure. Katalysatorzusatz = 10 g

Klarer geht der Zusammenhang zwischen Essigsäureausbeute und Luftdurchsatz aus den Selektivitäten einiger Teilreaktionen hervor. Essigsäure kann über zwei Reaktionswege gebildet werden, nämlich über Peressigsäure (Hauptreaktion) oder über Diacetyl. Dabei liefert aber nur die Hauptreaktion selektiv das gewünschte Produkt. Ein Ansteigen des Verhältnisses von k_2/k_4 sowie k_2/k_5 bedeutet eine Anreicherung von Diacetyl im Reaktionsgemisch und damit verbunden eine vermehrte Bildung von unerwünschtem Kohlendioxid (Abb. 6). Das Verhältnis von $k_1/(k_2 + k_3)$ fällt mit zunehmendem Luftdurchsatz; dies bedeutet, daß die Nebenreaktionen in den Vordergrund treten. Dasselbe gilt auch für das Verhältnis $(k_1 + k_4)/k_6$, d.h. die Bildung von Essigsäure zum Zerfall derselben. Es zeigt sich somit, daß mit zu-

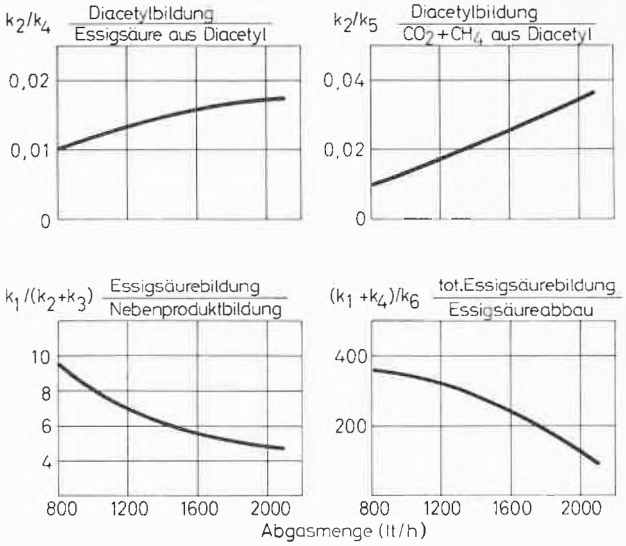


Abb. 6. Selektivitäten in Abhängigkeit des Luftdurchsatzes bei der Oxydation von Acetaldehyd. Katalysatorzusatz = 10 g

nehmender Begasungsdichte die Ausbeute an Essigsäure abnimmt.

Demgegenüber werden mit zunehmender Katalysatorkonzentration (Abb. 7) die erwünschten Reaktionen beschleunigt, während die andern verzögert oder aber praktisch konstant gehalten werden.

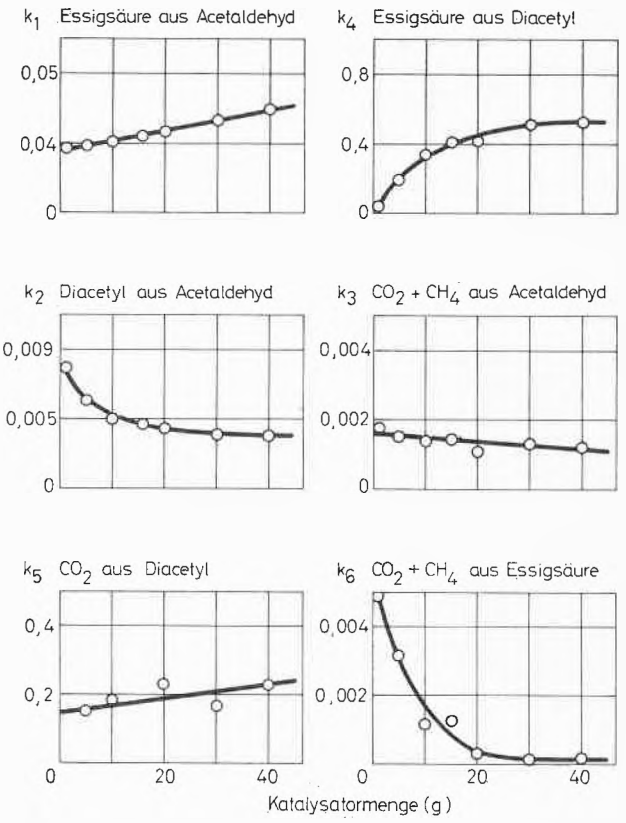


Abb. 7. Einfluß der Katalysatormenge auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure. Abgasmenge = 1390 Liter/h

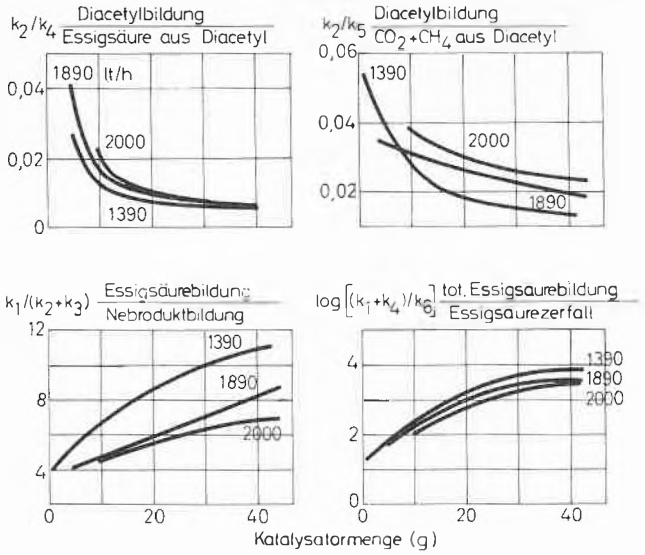


Abb. 8. Selektivitäten in Abhängigkeit der Katalysatormenge für verschiedene Abgasmengen (Liter/h) bei der Oxydation von Acetaldehyd

Deutlicher kommt dies noch bei der Betrachtung der Selektivität zum Ausdruck (Abb. 8). k_2/k_4 wie auch k_2/k_5 zeigen abnehmende Tendenz, während $k_1/(k_2 + k_3)$ sowie $(k_1 + k_4)/k_6$ zunehmen. Dies bedeutet eine vermehrte Bildung von Essigsäure und ein Zurückdrängen der Nebenreaktionen durch den Katalysator.

Wie weit sich diese recht interessanten Ergebnisse verallgemeinern lassen, bleibt noch eine offene Frage. Von den Untersuchungen ausgehend können auch gewisse Rückschlüsse auf den Mikroreaktionsmechanismus gezogen werden. Dieser läßt sich aufgrund unserer Befunde in der in Abb. 9 dargestellten Art formulieren:

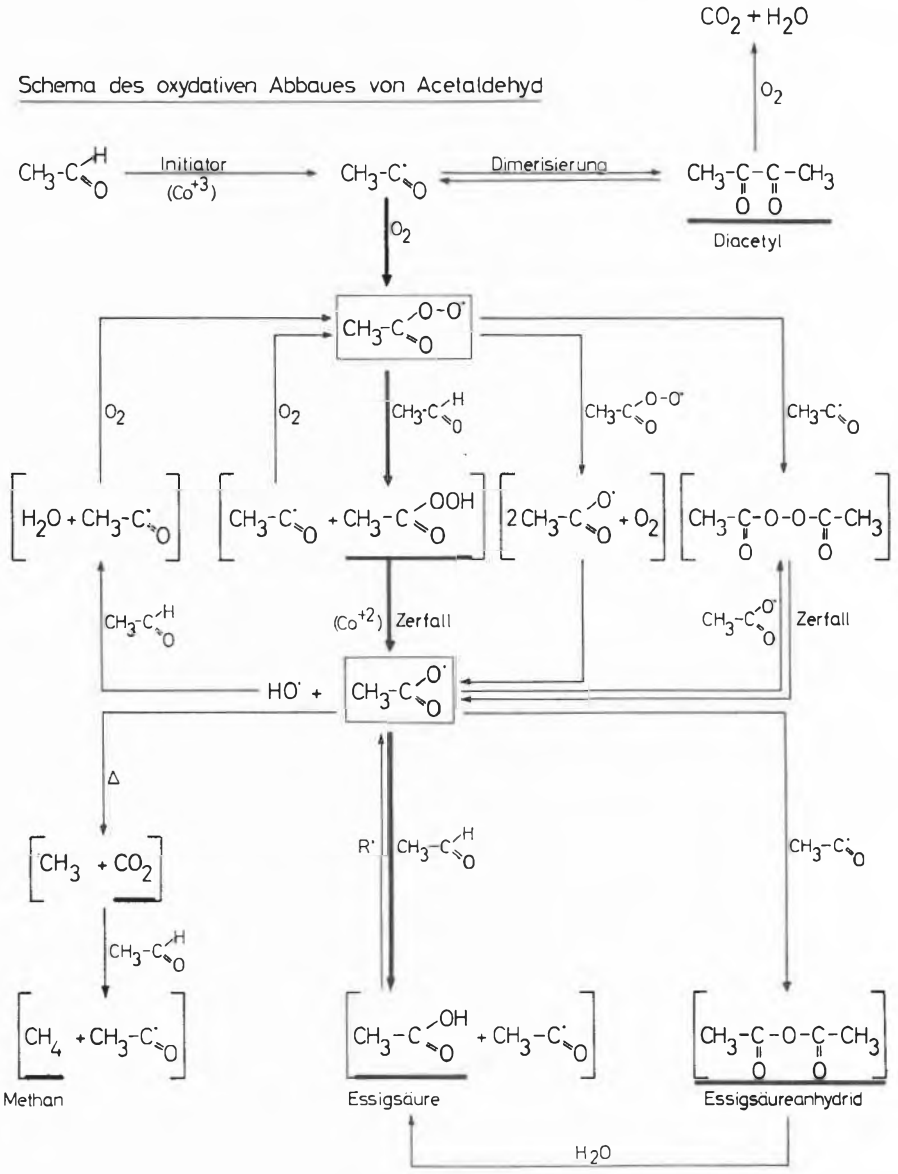
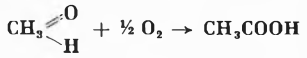


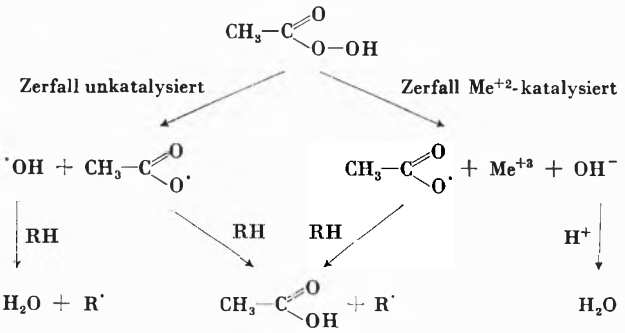
Abb. 9. Schema des oxydativen Abbaues von Acetaldehyd

Der vorgeschlagene Mechanismus liefert eine plausible Erklärung für alle festgestellten Produkte und ist durch die kinetischen Messungen erhärtet. Der Abbau der Essigsäure zu Kohlendioxid und Methan ist folgender Gegebenheit zuzuschreiben:

Aufgrund der Bruttoreaktion



müßte kein Reaktionswasser gebildet werden. In Wirklichkeit verläuft die Hauptreaktion aber über Peressigsäure als Zwischenprodukt, wobei Wasser entsteht:



Gegen Reaktionsende abstrahieren im Falle der unkatalysierten Reaktion die sehr reaktiven Hydroxylradikale[2] statt vom Aldehyd von der Essigsäure ein H-Atom, da letztere in hoher Konzentration vorliegt, und es erfolgt ein Abbau dieser an und für sich recht stabilen Verbindung. Demgegenüber führt der katalysierte Zerfall der Peressigsäure[3] zu Hydroxylionen, die bezüglich Essigsäureabbau unwirksam sind, und es ergibt sich als Endeffekt eine erhöhte Ausbeute an Essigsäure.

Experimentelles

Als Reaktionsgefäß diente ein Rührautoklav aus V 4 A-Stahl mit 5 Liter Volumen. Als Oxydationsgas wurde ölfreie Preßluft verwendet. Pro Versuch gelangten 1895 g (43 Mol) Acetaldehyd, der 1 bis 3% Paraldehyd sowie 100 g Wasser zum Lösen des Kobaltacetates (Katalysator) enthielt, zur Oxydation. Alle Versuche wurden bei 75 °C, 30 atü, 1500 U/min Rührerdrehzahl und für den betreffenden Versuch konstanter Abgasmenge durchgeführt. Die Abgase wurden laufend mittels Rauchgasprüfer bzw. «Oxymat» der Firma Siemens AG auf Kohlendioxid bzw. Sauerstoff analysiert. Methan und Acetaldehyd in den Abgasen wurden gaschromatographisch bestimmt. Von der flüssigen Phase wurden periodisch Proben von einigen Millilitern entnommen und darin die Essigsäure titrimetrisch sowie die übrigen Verbindungen gaschromatographisch bestimmt.

G. Gut und M. Wirth

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

[2] W. A. Waters, *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1964, S. 36.
[3] C. E. H. Bawn *et al.*, *Proc. Roy. Soc. 237 A* (1956) 322. Y. Kamiya *et al.*, *Can. J. Chem. 41* (1963) 2021.

Tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester, 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan und 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$]decan*

Trizyklische Verbindungen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen, III[1]

Summary

The compound II is obtained by condensation of the tetramesylate Ic with sodium diethyl malonate in toluene. The dithiacompounds III and V are formed by refluxing of Ic respectively 1,1,2,2-tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutane-tetramesylate with $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in dioxane/ethanol. The oxydation of III with H_2O_2 in acetic acid gives the tetrahydrothiapyranederivate IV.

Zur Nomenklatur ist einleitend zu bemerken, daß D. Ginsburg[2] für diese Verbindungsklasse den Namen Propellane einführte.

Trizyklische Verbindungen mit zwei, allen Ringen gemeinsamen C-Atomen, die als eine Komponente einen Cyclopropan-Ring enthalten, werden mehrfach beschrieben[3]. Gemeinsam ist diesen Synthesen, daß der Cyclopropan-Ring als letzter an ein bizyklisches System angegliedert wird.

Wir prüften die Brauchbarkeit des 1,1,2,2-Tetrakishydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylats (Ic) für die Darstellung von Propellanen.

Tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester (II)

E. Buchta und S. Billenstein[4] versuchten den Aufbau von isozyklischen Propellanen unter Anwendung

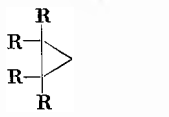
* Eingegangen am 12. September 1968.
[1] II. Mitteilung: E. Buchta und S. Billenstein, *Liebigs Ann. Chem. 702* (1967) 51.
[2] J. Altman, E. Babad, J. Itzchaki und D. Ginsburg, *Tetrahedron* [London] *Suppl. 8, Part* I (1966) 279.
[3] W. G. Dauben und P. Laug, *Tetrahedron Letters* [London] *1962*, 453; A. Kasal, V. Cerny und F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm. 28* (1963) 411 [*Chem. Abstr. 59* (1963) 3983]; J. W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1; P. Radlick und W. Rosen, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 3461; J. R. Williams und H. Ziffer, *Chem. Comm. 1967*, 194; E. Vogel und H. O. Roth, *Angew. Chem. 76* (1964) 145.
[4] E. Buchta und S. Billenstein, *Liebigs Ann. Chem. 702* (1967) 38.

der Ringschlußmethode von E. BUCHTA und Mitarbeitern[5].

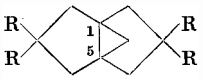
Durch 20stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat mit Natrium-Malonsäure-diäthylester in absolutem Xylol erhielten sie den gewünschten Tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$]-decan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester nur in 0,5prozentiger Ausbeute. Als Hauptprodukt entstand 3-Oxa-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$] decan-dicarbonsäure-(7,7)-diäthylester.

Wir setzten 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat (Ic) mit Natrium-Malonsäurediäthylester um. Überraschenderweise entstand nach 6stündigem Kochen unter Rückfluß in absolutem Toluol II in 53prozentiger Ausbeute.

Ic wurde auf folgendem Wege dargestellt: Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)-tetraäthylester[6] (Ia) wurde mit $LiAlH_4$ in 64prozentiger Ausbeute zum 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan (Ib) reduziert. Um die Bildung eines zyklischen Äthers, wie er bei der Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid auftreten würde[4], zu umgehen, wurde mit Methansulfochlorid in Pyridin zu Ic umgesetzt.



Ia: R = $CO_2C_2H_5$
Ib: R = CH_2OH
Ic: R = $CH_2OSO_2CH_3$

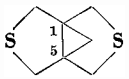


II: R = $CO_2C_2H_5$

3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan (III)

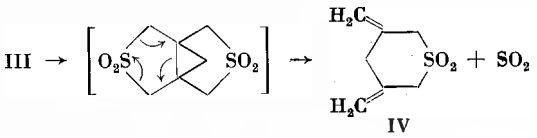
Thia- und Dithia-propellane sind in jüngster Zeit mehrfach dargestellt worden[4, 7, 8].

Wir erhielten 3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan (III) durch 18stündiges Kochen des Tetramesylats Ic und $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in Dioxan/Äthanol in 66prozentiger bzw. durch 21stündiges Erhitzen auf 110 bis 120°C in Dimethylsulfoxid in 72prozentiger Ausbeute.



III

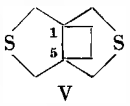
Kurzes Aufkochen von III mit 30prozentigem H_2O_2 in Eisessig liefert in 16prozentiger Ausbeute 3,5-Dimethylen-2,3,5,6-tetrahydro-thiapyran-1,1-dioxid (IV). Die Bildung von IV läßt sich so deuten, daß das primär gebildete Disulfon in SO_2 und IV fragmentiert.



IV

3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$]decan (V)

3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$] decan (V) erhielten wir durch 22stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat[4] mit $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in Dioxan/Äthanol in 77prozentiger Ausbeute.



V

Durch halbstündiges Erwärmen von V in Eisessig mit 30prozentigem H_2O_2 im Wasserbad bildet sich das Disulfon.

Das Massenspektrum von III zeigt folgende Fragmentierung: Der Molekül-Peak M^+ liegt bei 158 m/e (base peak). $M^+ \xrightarrow{-SH} 125$ m/e $\xrightarrow{-H_2S} 91$ m/e; $M^+ \xrightarrow{-H_2S} 124$ m/e; $M^+ \xrightarrow{-CH_2SH} 111$ m/e $\xrightarrow{-HC\equiv CH} 85$ m/e; $M^+ \xrightarrow{-CH_2-S-CH_3}$ 97 m/e.

Der Molekül-Peak von V liegt bei 172 m/e (base peak). $M^+ \xrightarrow{-SH} 139$ m/e $\xrightarrow{-H_2S} 105$ m/e; $M^+ \xrightarrow{-CH_2SH} 125$ m/e $\xrightarrow{-H_2S} 91$ m/e; $M^+ \xrightarrow{-CH_2-S-CH_3} 111$ m/e $\xrightarrow{-HC\equiv CH} 85$ m/e.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrometer Nr. 86 mit NaCl-Optik in KBr, die NMR-Spektren mit einem Jeol-C60-Spektrometer und TMS als innerer Standard und die Massenspektren mit einem Varian-MAT-CH4-B-Spektrometer aufgenommen.

1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan (Ib)

Zu einer Suspension von 20 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 500 cm³ absolutem Tetrahydrofuran (THF) läßt man eine Lösung von 57 g Ia[6] in 400 cm³ absolutem THF so zutropfen, daß die Lösung mäßig rückfließt. Anschließend erhitzt man noch 8 Stunden unter Rückfluß. Nach Kühlung mit Eis/NaCl wird vorsichtig mit 100 cm³ Wasser versetzt, kurze Zeit in der Kälte und dann 5 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Hydroxide werden abgesaugt und im Soxhlet 24 Stunden mit der Mutterlauge extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das THF abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 18 g (64% der Theorie) Ib in farblosen Kristallen. Zur Analyse wird mehrmals aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 108 bis 110°C.

Analyse: $C_7H_{14}O_4$ (MG: 162,2). Ber.: C 51,84, H 8,70; gef.: C 51,95, 52,14, H 8,45, 8,82.

IR-Spektrum: 3330, 2950, 2890, 1482, 1454, 1120, 1045, 1030, 1022, 979, 970 und 924 cm^{-1}.

NMR-Spektrum (D_2O): $\tau = 6{,}22$ (AB-Quartett, $J_{AB} = 12$ Hz) (8H, CH_2OH); $\tau = 9{,}29$ (s) (2H, Cyclopropan-CH_2).

1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat (Ic)

100 cm³ trockenes Pyridin werden unter Kühlung mit Eis/NaCl mit 35 g Methansulfochlorid versetzt. Anschließend

[5] Vgl. z.B. E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem. 692* (1966) 42; E. BUCHTA und W. MERK, *Naturwiss. 52* (1965) 130.
[6] L. EBERSON, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 314 [*Chem. Abstr. 55* (1959) 18858].
[7] L. A. PAQUETTE und J. C. PHILIPS, *Tetrahedron Letters* [London] *1967*, 4645.
[8] J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF und D. GINSBURG, *Tetrahedron* [London] *24* (1968) 975.

läßt man unter Rühren eine Lösung von 8 g Ib in 100 cm³ trokkenem Pyridin zutropfen, rührt noch 3 Stunden bei −10 °C und gießt auf Eis. Das Mesylat fällt dabei als zähe Masse an. Man kocht in Methanol auf, wobei Ic nach einiger Zeit kristallin wird, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol/Aceton (1:2) um. 20 g (85% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 124 bis 131 °C. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ist der Schmp. bei 132 °C.

Analyse: $C_{11}H_{22}O_{12}S_4$ (MG: 474,6). Ber.: C 27,83, H 4,68, S 27,02; gef.: C 28,00, H 4,63, S 26,73.

IR-Spektrum: 3050, 2950, 1479, 1470, 1420, 1355, 1179, 1130, 1025, 950, 850, 782 und 739 cm^{-1}.

NMR-Spektrum (d_6-Aceton): τ = 5,50 (AB-Quartett, J_{AB} = 11,5 Hz) (8H, CH_2OSO_2); τ = 6,82 (s) (12H, OSO_2CH_3); τ = 8,53 (s) (2H, Cyclopropan-CH_2).

Tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester (II)

14 g Natrium werden in 150 cm³ absolutem Xylol granuliert. Nach dem Erkalten wird das Xylol dekantiert und das Granulat mit 600 cm³ absolutem Toluol in einen 2-Liter-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) übergeführt. Unter Rühren läßt man 120 g Malonsäurediäthylester zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad auf 140 °C. Nach einiger Zeit geht der ausgefallene Na-Malonester in Lösung. Man gibt 35 g Ic zu und erhitzt 6 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C. Die Lösung zeigt nach dieser Zeit nur eine schwache Trübung. Man läßt abkühlen, gießt in einen Scheidetrichter und schüttelt 3mal mit etwa 150 cm³ Wasser und 1mal mit verdünnter HCl aus. Anschließend wäscht man mit H_2O neutral und trocknet über Na_2SO_4. Das Toluol und der überschüssige Malonester werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Claisen-Kolben fraktioniert. Man erhält 21,5 g Rohprodukt vom Sdp.$_{0,02}$ 173 bis 179 °C, wobei die Hauptmenge bei 179 °C übergeht. Redestillation liefert neben einer geringen Menge niedrig siedenden Vorlaufs 16 g (53% der Theorie) II vom Sdp.$_{0,04}$ 167 bis 168 °C. Das farblose, viskose Öl wird beim Abkühlen kristallin. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man II in farblosen Nadeln vom Schmp. 53 bis 54 °C. Für die Analyse wird noch mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 59 bis 60 °C steigt.

Analyse: $C_{21}H_{30}O_8$ (MG: 410,5). Ber.: C 61,45, H 7,37; gef.: C 61,64, H 7,52.

IR-Spektrum: 3000, 1730, 1463, 1450, 1370, 1304, 1252, 1234, 1189, 1099, 1066 und 1019 cm^{-1}.

NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 5,83 (Quartett) (8H, Ester-CH_2); τ = 7,57 (AB-Quartett, J_{AB} = 14 Hz) (8H, Fünfring-CH_2); τ = 8,78 (t) (12H, Ester-CH_3); τ = 9,48 (s) (2H, Cyclopropan-CH_2).

3,7-Dithia-tricyclo[3,3,1,$0^{1,5}$]nonan (III)

a) In einem 250-cm³-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler) werden 5 g Ic in 100 cm³ Dioxan gelöst und anschließend mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 10 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ und 30 cm³ Äthanol versetzt. Man kocht 19 Stunden unter Rückfluß und gießt nach dem Abkühlen in etwa 500 cm³ Wasser. Nun extrahiert man mehrmals mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherphasen 2mal mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Der Äther wird im Vakuum bei 20 bis 25 °C am Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand nimmt man in wenig Petroläther auf und gibt auf eine Säule (50 g Al_2O_3 neutral; Woelm, Aktivitätsstufe 1), eluiert mit 300 bis 400 cm³ Petroläther und dampft den Petroläther bei Raumtemperatur im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit CaO innig vermengt und bei 80 bis 90 °C/11 Torr langsam sublimiert. Man erhält 1,1 g (66% der Theorie) III in farblosen Kristallen von campherartigem Geruch, die bei 46 bis 48 °C schmelzen. Nach mehrmaligem Sublimieren liegt der Schmp. bei 50 bis 52 °C.

b) 5 g Ic, 10 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ und 100 cm³ Dimethylsulfoxid werden unter Rühren 21 Stunden auf 110 bis 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 400 cm³ Wasser, extrahiert einige Male mit Pentan, wäscht 2mal mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Man dampft bei Raumtemperatur im Vakuum ein, löst den Rückstand in wenig Pentan, gibt auf eine Säule (30 g Al_2O_3 neutral; Woelm, Aktivitätsstufe 2) und arbeitet analog a) weiter. Ausbeute: 1,2 g (72% der Theorie).

Analyse: $C_7H_{10}S_2$ (MG: 158,2). Ber.: C 53,16, H 6,37, S 40,47; gef.: C 53,22, H 6,45, S 39,89.

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): τ = 7,12 (AB-Quartett, J_{AB} = 12 Hz) (8H, CH_2S); τ = 8,42 (s) (2H, Cyclopropan-CH_2).

3,5-Dimethylen-2,3,5,6-tetrahydro-thiapyran-1,1-dioxid (IV)

500 mg III und 2 g 30prozentiges H_2O_2 werden in 10 cm³ Eisessig kurz aufgekocht. Man dampft am Rotationsverdampfer zur Trockene ein, kocht den Rückstand in Ligroin auf, filtriert und erhält nach dem Abkühlen 79 mg (16% der Theorie) farblose Nadeln vom Schmp. 152 bis 154 °C. Zur weiteren Reinigung wird IV bei 130 °C/0,02 Torr sublimiert und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. 156 bis 157 °C.

Analyse: $C_7H_{10}O_2S$ (MG: 158,2). Ber.: C 53,16, H 6,37, S 20,24; gef.: C 53,22, H 6,40, S 21,00.

IR-Spektrum: 3160, 3030, 2980, 2840, 1651, 1421, 1401, 1324, 1309, 1291, 1265, 1178, 1130, 1121, 912, 895 und 875 cm^{-1}.

NMR-Spektrum ($CDCl_3$/d_6-Aceton): τ = 5,18 (s) und τ = 5,25 (s) (4H, $=CH_2$); τ = 6,49 (s) (4H, $CH_2{-}SO_2$); τ = 7,18 (Quintett, J = 1 Hz) (2H, $=C{-}CH_2{-}C=$).

3,7-Dithia-tricyclo[3,3,2,$0^{1,5}$]decan (V)

5 g 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutan-tetramesylat [4] werden – wie bei III a) beschrieben – mit 10 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in 100 cm³ Dioxan und 30 cm³ Äthanol 22 Stunden gekocht und analog aufgearbeitet. Gereinigt wird V an einer Säule aus 50 g neutralem Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe 2), Nach Sublimation bei 120 °C/11 Torr erhält man 1,37 g (77% der Theorie) V vom Schmp. 150 bis 155 °C als farblose Masse von schwach campherartigem Geruch. Nach mehrmaliger Sublimation steigt der Schmp. auf 166 bis 168 °C (Sintern ab 130 °C).

Analyse: $C_8H_{12}S_2$ (MG: 172,2). Ber.: C 55,80, H 7,03, S 37,17; gef.: C 56,17, 56,13, H 7,02, 7,05, S 36,91.

NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 7,42 (AB-Quartett, J_{AB} = 11,8 Hz) (8H, CH_2S); τ = 8,11 (s) (4H, Cyclobutan-CH_2).

Disulfon: 158 mg V und 580 mg 30prozentiges H_2O_2 werden in 10 cm³ Eisessig 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Es wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 75 mg (36% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 230 °C. Zur Analyse wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 238 bis 239 °C (Zers.)

Analyse: $C_8H_{12}O_4S_2$ (MG: 236,2). Ber.: C 40,68, H 5,12, S 27,10; gef.: C 41,02, H 5,11, S 27,15.

IR-Spektrum: 3025, 2975, 2925, 1430, 1405, 1320, 1285, 1210, 1128 und 1104 cm^{-1}.

Arno Kröniger dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Emil Buchta und Arno Kröniger

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (BRD)

Zur Cu^{2+}-katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Hydrazin bzw. Hydroxylamin*[1]

Summary

The catalysis by Cu^{2+} and by the Cu^{2+}-2,2′-bipyridyl-1:1-complex of the peroxydative reaction between H_2O_2 and NH_2NH_2, and H_2O_2 and NH_2OH, respectively were characterized. The stability constants of the complexes Cu^{2+}—NH_2NH_2, Cu^{2+}—NH_2OH, Cu^{2+}-bipyridyl-NH_2NH_2 and Cu^{2+}-bipyridyl-NH_2OH were calculated. The degree of formation of these complexes is compared with the *p*H at which the reactions start.

Es ist bekannt, daß die katalatische Reaktion (1), wenn man eines der beiden H_2O_2-Moleküle durch ein oxydierbares Substrat ersetzt, in eine peroxydatische Reaktion (2) übergeht (vgl. z.B.[2]).

$$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

$$H_2O_2 + \text{Substrat} \rightarrow \text{oxydiertes Substrat} + H_2O \qquad (2)$$

Als Substrate bzw. als H-Donoren wählten wir in diesem Fall die zu H_2O_2 isosteren Verbindungen NH_2NH_2 bzw. NH_2OH. Sowohl Reaktion (1) als auch (2) – mit den genannten Substraten – wird durch Cu^{2+} bzw. den Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl-1:1-Komplex katalysiert.

Bei der peroxydatischen Reaktion (2) zwischen H_2O_2 und NH_2NH_2 entsteht N_2 (vgl.[3]), bei der mit NH_2OH als Substrat wird wahrscheinlich vorwiegend ebenfalls N_2, daneben aber eventuell auch noch N_2O, NO_2^- und NO_3^- (vgl.[4]), gebildet. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Anfangsgeschwindigkeitskonstante k des H_2O_2-Zerfalls – pseudo-erster Ordnung in bezug auf H_2O_2 – bestimmt[5]. Die k-Werte für die verschiedenen Systeme sind in Abhängigkeit vom *p*H (= Aktivitätskurven) in der Abbildung dargestellt[7].

Die durch den Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl-1:1-Komplex katalysierte Reaktion (1) setzt etwa bei *p*H 6 ein [Kurve (a) der Abbildung]; bei den beiden peroxydatischen Reaktionen (2) mit NH_2NH_2 bzw. NH_2OH liegt der Beginn der Katalyse bei tieferen *p*H-Werten (etwa 4 bis 5) [Kurve (b) bzw. (c) der Abbildung]. Interessant ist, daß die zuletzt genannten Reaktionen bei noch tieferem *p*H einsetzen, wenn auf den Trägerliganden 2,2′-Bipyridyl verzichtet wird, d.h. nur noch Cu^{2+} als Katalysator dient [Kurve (d) bzw. (e) der Abbildung]. Die katalatische Reaktion (1) läßt sich unter diesen Bedingungen nicht untersuchen, da Niederschläge auftreten[6]; bei höheren *p*H-Werten ist dies auch bei (2) mit NH_2NH_2 bzw. NH_2OH der Fall.

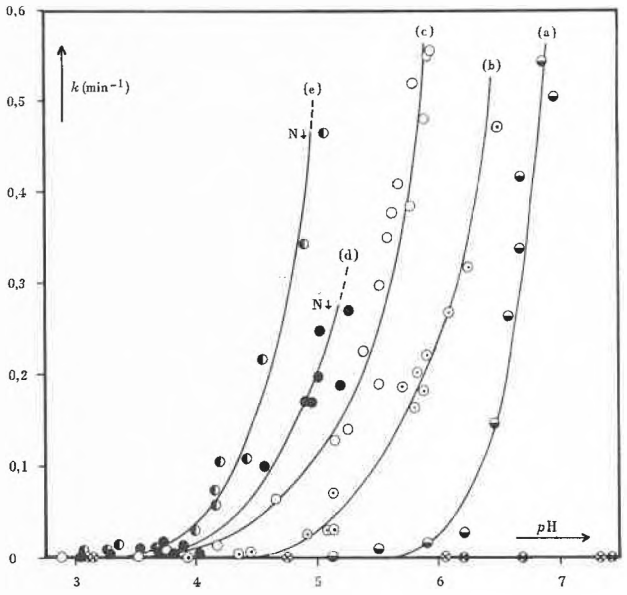


Abb. 1. Peroxydatische Reaktion zwischen H_2O_2 und NH_2NH_2 (je $8 \cdot 10^{-3}$ M), katalysiert durch den Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl-1:1-Komplex (b) bzw. Cu^{2+} (d) (je $4 \cdot 10^{-4}$ M) bzw. die Reaktion zwischen H_2O_2 und NH_2OH (je $8 \cdot 10^{-3}$ M), wiederum katalysiert durch Cu^{2+}-Bipyridyl (c) und Cu^{2+} (e) (je $4 \cdot 10^{-4}$ M), sowie zum Vergleich die katalatische Reaktion ($[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}$ M), katalysiert durch den Cu^{2+}-Bipyridyl-1:1-Komplex (a) ($4 \cdot 10^{-4}$ M), charakterisiert durch die Anfangsgeschwindigkeitskonstante k der H_2O_2-Abnahme, pseudo-erster Ordnung in bezug auf H_2O_2, in Abhängigkeit vom *p*H[5,7]

Die beobachtete Verschiebung der Reaktionen zwischen H_2O_2 und NH_2NH_2 bzw. NH_2OH nach höheren *p*H-Werten in Gegenwart des Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl-1:1-Komplexes an Stelle von Cu^{2+} wird unter der Annahme verständlich, daß die Reaktionen über Komplexe höherer Ordnung – wie z.B. den Cu^{2+}-Peroxo-, den Cu^{2+}-NH_2NH_2-Bipyridyl-Komplex usw. – verlaufen: Bipyridyl besetzt zwei Koordinationsstellen des Cu^{2+} und beeinträchtigt so die Ausbildung dieser Komplexe. Um diese Annahme zu überprüfen, bestimmten wir aus Cu^{2+}- bzw. (Cu^{2+}-Bipyridyl)-Überschußtitrationen – wie in [8]

* Eingegangen am 27. September 1968.

[1] 19. Mitteilung über «Metallionen und H_2O_2»; vorhergehende Mitteilung: H. Erlenmeyer †, P. Waldmeier und H. Sigel, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1795.

[2] H. Sigel und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1266; H. Sigel, *ibid. 50* (1967) 582.

[3] F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 313.

[4] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-Nr. 3: *Sauerstoff*, Lieferung 7, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 2293, vgl. auch System-Nr. 23: *Ammonium*, Verlag Chemie, Berlin 1936, S. 572; C.P. Lloyd und W.F. Pickering, *J. Inorg. Nucl. Chem. 29* (1967) 1907; N. Hlasivcová, J. Novák und J. Zýka, *Coll. Czech. Chem. Comm. 32* (1967) 4403, 4410.

[5] Berechnet nach $k = (2{,}30/t) \cdot \log([H_2O_2]_0/[H_2O_2]_t)$ (min^{-1}). Gemessen wurde wie in [6] beschrieben.

[6] H. Sigel und U. Müller, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 671.

[7] Ohne Katalysator-Zusatz verlaufen die peroxydatischen Reaktionen zwischen NH_2NH_2 bzw. NH_2OH und H_2O_2 äußerst langsam, d.h. die entsprechenden Aktivitätskurven sind mit der Null-Linie der Abbildung identisch.

[8] H. Sigel, *Chimia 21* (1967) 489.

beschrieben – die Stabilitätskonstanten der binären Komplexe Cu^{2+}-NH_2NH_2 bzw. Cu^{2+}-NH_2OH [Gleichgewicht (3)] sowie die der ternären Cu^{2+}-Bipyridyl-NH_2NH_2 bzw. Cu^{2+}-Bipyridyl-NH_2OH [Gleichgewicht (4)]; die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

$$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons Cu^{2+}\text{-}L \qquad K^{Cu}_{CuL} = \frac{[CuL]}{[Cu]\,[L]} \qquad (3)$$

$$Cu^{2+}\text{-Bipy} + L \rightleftharpoons Cu^{2+}\text{-Bipy-}L \qquad K^{CuBipy}_{CuBipy\cdot L} = \frac{[CuBipy \cdot L]}{[CuBipy]\,[L]} \qquad (4)$$

Tabelle 1. Stabilitätskonstanten K^{Cu}_{CuL} bzw. $K^{CuBipy}_{CuBipyL}$ der Cu^{2+}-1:1- bzw. (Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl)-1:1-Komplexe mit NH_2NH_2 bzw. NH_2OH – sowie Aciditätskonstanten K^{H}_{HL} der Liganden L – in wäßriger Lösung ($I = 0{,}1$ M – $NaClO_4$; $t = 25°$; bestimmt wie in [8] beschrieben)[9]

Ligand L	pK^{H}_{HL}	$\log K^{Cu}_{CuL}$	$\log K^{CuBipy}_{(CuBipy)L}$
NH_2NH_2	8,07 ± 0,03	4,2	~3,5
NH_2OH	5,97 ± 0,02[9]	2,8[9]	2,2

Erwartungsgemäß sind die binären Komplexe stabiler als die ternären, d.h. die Stabilitätsdifferenzen zwischen den jeweiligen binären und ternären Komplexen – entsprechend $\Delta \log K = \log K^{CuBipy}_{CuBipy\cdot L} - \log K^{Cu}_{CuL}$ – sind negativ. Die Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K$ von etwa $-0{,}6$ bis $-0{,}7$ logarithmischen Einheiten sind von der Größenordnung, wie man sie für die Anlagerung einzähniger N-Liganden an den Cu^{2+}-2,2′-Bipyridyl-1:1-Komplex erwartet[8].

Der Ausbildungsgrad der Cu^{2+}-Hydrazin- bzw. -Hydroxylamin-Komplexe stimmt mit der Reihenfolge der Aktivitätskurven (b) bis (e) weitgehend überein; so sind z.B. etwa 10% der folgenden Komplexe bei dem jeweils in Klammer angegebenen *p*H-Wert ausgebildet: Cu^{2+}-Bipyridyl-NH_2NH_2 (*p*H ~5,7); Cu^{2+}-Bipyridyl-NH_2OH (*p*H ~5,0); Cu^{2+}-NH_2NH_2 (*p*H ~5,0) und Cu^{2+}-NH_2OH (*p*H ~4,3). Dieser Befund stützt die obige Annahme, daß Komplexe dieser Art an der Reaktion beteiligt sind.

Über detaillierte kinetische Untersuchungen (vgl.[10]) an diesen Systemen soll später berichtet werden.

Den Herren Drs. B. Prijs und R. Griesser danken wir für Anregungen, der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Hans Erlenmeyer †, Claus Flierl und Helmut Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

[9] Diese Konstanten wurden auch von I. Szilard (*Acta Chem. Scand. 17* [1963] 2674) bestimmt, sie stimmen mit den unsrigen befriedigend überein.

[10] Th. Kaden und H. Sigel, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 947.

NMR-Identification of α-Methylstyrene Dimers

The dimerization of α-methylstyrene in sulphuric acid results in a mixture of dimeric isomers, the composition of which is not well known. The gas-chromatographic analysis of this mixture by Aitken [1] gave four incompletely separated peaks, but the author did not know which dimers gave rise to particular peaks.

The present paper describes the complete analysis of dimerization products of α-methylstyrene in sulphuric acid by NMR spectrometry. Separation of the investigated components was achieved in gas-chromatographic columns with SE 30 as liquid phase[2]. The resulting gas chromatogram consists of six peaks, corresponding to six components. As the resolution decreases with increasing the feed, small sample quantities have been fed into the column consecutively. The components have been treated in this way several times in order to separate them sufficiently. The resulting quantities (except component 3 and component 4) have been very small and ought to be diluted with CCl_4 for taking NMR spectra,

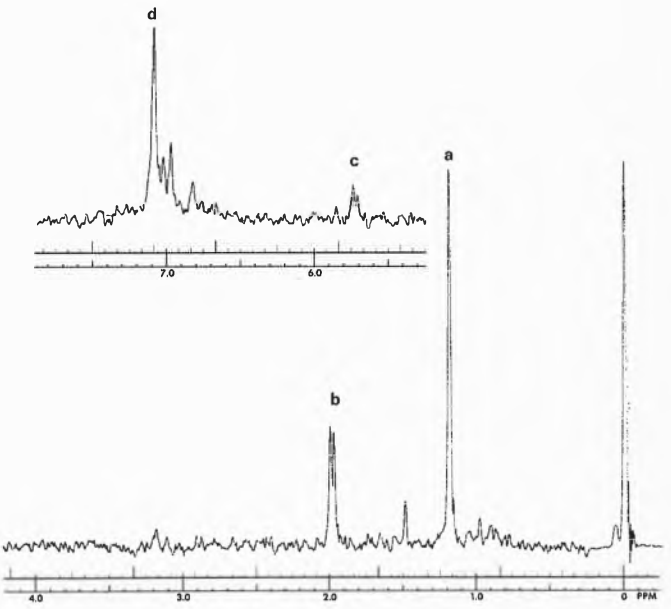


Fig. 1. NMR-spectrum of component 1

[1] T. Aitken (B.X. Plastics Ltd.), B.P. 979677 (1962).
[2] A. Švob, Dj. Deur-Šiftar and V. Jarm, to be published in *J. Chromatogr.*

what greatly decreased the signal-to-noise ratio. The NMR spectra and corresponding integral curves have been taken with a Varian A-60 spectrometer.

The spectrum of component 1 (Fig. 1) shows a distance-splitting doublet-quartet pattern *b–c*, which indicates a $H_3C-C=CH-$ configuration. Relative intensity (Table I) indicates the singlet *a* to belong to two equivalent methyl groups. The following structure has, therefore, been assumed:

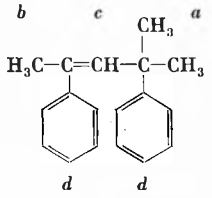


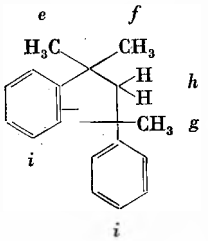
Table I. Component 1

Group	p.p.m.	Relat.int.
a	1.19	5.7
b	1.99	2.9
c	5.73	1.4
d	~ 7.0	10.4

Table II. Component 2

Group	p.p.m.
e,f,g	1.03
	1.34
	1.67
h	2.28
i	~ 7.1

Component 2 has been found, by comparing its NMR spectrum (Table II) with that of the commercial product, to have cyclic structure. The signal *h* is in fact the two inner lines of an AB quartet, showing the two methylenic H's to be nonequivalent. The structure is as follows:



The signal *l* in the spectrum of component 3 (Table III) is typical of terminal methylenic H's. The singlet *k* most probably belongs to a rotatable methylene group. Thus the following structure has been determined, with no visible coupling between the vinyl methylene group and the other one:

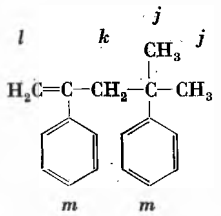


Table III. Component 3

Group	p.p.m.	Relat.int.
j	1.15	5.9
k	2.74	2.0
l	4.92	2.0
m	~ 7.1	10.5

Table IV. Component 4

Group	p.p.m.	Relat.int.
n	1.50	8.6
o	1.53	
p	6.03	1.0
r	~ 7.2	10.5

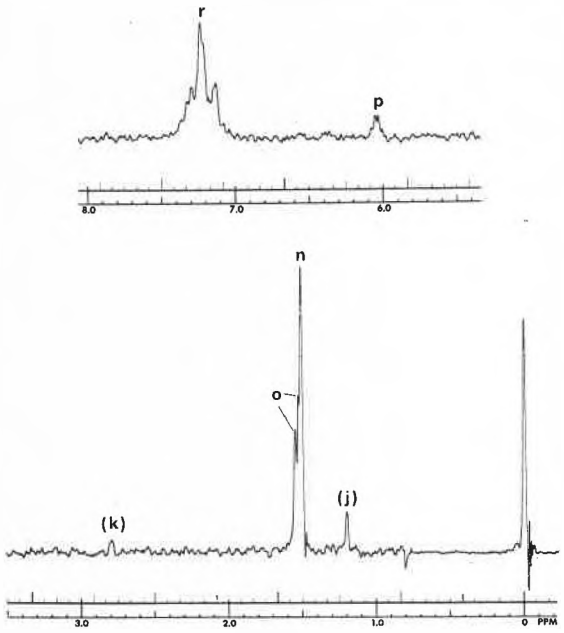
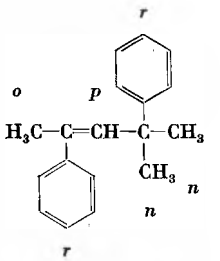


Fig. 2. NMR-spectrum of component 4

The spectrum of component 4 (Fig. 2) is analogous to that of component 1, *r* corresponding to *d*, *p* to *c*, *o* to *b*, and *n* to *a* (peaks *k* and *j* show traces of component 3). This suggests components 1 and 4 may be geometrical isomers. All peaks except *o* (*b*) are shifted downfield in component 4 (Table IV); the consideration of diamagnetic screening on plastic models shows component 4 to be the *trans* form, component 1 being the *cis* form. Thus, component 4 has the following structure:



The phenyl signal of component 5 (Table V) has two distinct areas, *v* and *u*, strongly coupled. The component has been shown by IR to have a carbonyl group; no conjugated chromophores have been detected by UV and the CO group can, therefore, be only in β position to

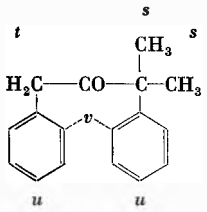
Table V. Component 5

Group	p.p.m.	Relat. int.
s	1.48	5.8
t	3.18	1.8
u	~ 7.2	8.3
v	~ 7.8	2.0

Table VI. Component 6

Group	p.p.m.	Relat. int.
w	1.30	6.2
z	2.60	2.1
x	6.72	1.0
y	~ 7.2	10.0

phenyl rings. It is not difficult to propose the following structure which takes account of these facts, as well as of the singlets *t* and *s*. The carbonyl group deshields the two nearest phenyl H's, giving rise to signal *v* (the rotation of the rings is hindered, for steric reasons, as demonstrated by means of plastic models). Component 5 is obviously a product of oxidation during or after polymerization.



In the spectrum of component 6 (Fig. 3, Table VI) weak coupling causing narrow-spaced triplet-doublet splitting (*x* and *z*) can be observed, indicating a $-CH=C-CH_2-$ configuration (peaks *s* and *t* show traces of component 5). Peak *w* belongs, no doubt, to two equivalent methyl groups. Chemical analysis has found 1–2 oxygen atoms per molecule, while IR indicates ether bonds. This shows component 6 to be also a product of oxidation. An exact structure could not be ascribed to component 6, but most probably it contains the common $-C(CH_3)_2$ Ph group plus another phenyl ring plus $-CH=C-CH_2-$.

The NMR results suggest the composition of α-methylstyrene dimerization products to be as follows (the components are numbered in the order as they come out from the gas-chromatographic column):

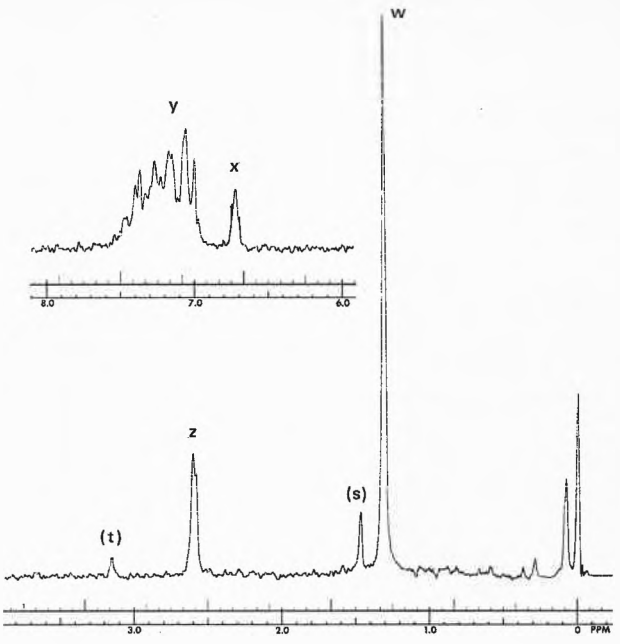


Fig. 3. NMR-spectrum of component 6

component 1: *cis*-2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentene,
„ 2: 1,1,3-trimethyl-3-phenylindane,
„ 3: 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene,
„ 4: *trans*-2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentane,
„ 5: 1,3-diphenyl-3-methyl-2-butanone,
„ 6: structure not completely determined.

The results published in this paper are in good agreement with those obtained by gas chromatography by use of KOVATS' retention indices[2].

A. J. ŠVOB
Organsko kemijska industrija OKI, Zagreb (Yugoslavia)
and
B. K. ČERNICKI
Industrija nafte INA, Institut, Zagreb (Yugoslavia)

III. Mitteilung zur «Addition von Maleinimiden an Azine»[1] und «Strukturermittlung der Addukte aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid»[2]

Summary

The assumed 1:1-addition product between benzaldazine and N-*n*-butylmaleinimide has been found to be a mixture or an unstable molecular addition compound of 1 part bisimide L (one of the 3 isomeric 1:2-addition products of benzaldazine and N-butylmaleinimide) and 1 part of benzaldazine. Thus, the azetidine structures of both the «1:1-adduct» and bisimide L are absolete. A new stereostructure for bisimide L is proposed.

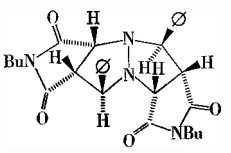
* Eingegangen am 17. Oktober 1968.

Das früher[1,2] beschriebene «1:1-Additionsprodukt» aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid vom Smp. 140 bis 143° hat sich als Gemisch bzw. leicht spaltbare Molekülverbindung von 1 Mol «Bisimid L» (Addukt aus 1 Mol Benzaldazin + 2 Mol N-Butylmaleinimid) mit 1 Mol Benz-

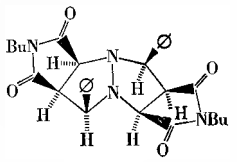
[1] TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL, *Chimia 19* (1965) 393.
[2] TH. WAGNER-JAUREGG, L. ZIRNGIBL und H. GÜNTHER, *ibid. 20* (1966) 442.

aldazin erwiesen[3]. Das Bisimid L kann darin zu einem kleinen Teil durch das isomere «Bisimid M» ersetzt sein.

Die Nichtexistenz des als Azetidinderivat formulierten 1:1-Additionsproduktes[2] läßt auch eine Bis-azetidin-Struktur des Bisimides L[2] als unwahrscheinlich erscheinen. Es gewinnen die in unserer ersten Arbeit[1] für die Bisimide angenommenen Perhydro-pyrazolo-[1,2-a]pyrazol-Strukturformeln erneut an Glaubhaftigkeit. Für das Bisimid H kann die ursprünglich angegebene räumliche Anordnung der Substituenten (I) beibehalten werden. Dem Bisimid L möchten wir jetzt aufgrund einer neueren Deutung des NMR-Spektrums[4] die Formulierung II zuschreiben:



I «Bisimid H»



II «Bisimid L»

Die Strukturermittlung des isomeren Bisimides M (Hauptprodukt der Additionsreaktion) macht noch Schwierigkeiten, u. a. wegen des niedrigen Signals von 4,88 τ für eines der Wasserstoffatome im NMR.

Eine ausführlichere Diskussion der Verhältnisse und die Beschreibung der Versuche soll später erfolgen.

TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL

Siegfried AG, Zofingen

[3] Den ersten Hinweis darauf verdanken wir Dr. S. W. TAM, zur Zeit Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass., USA), der unsere Substanzen massenspektroskopisch eingehend untersuchte.

[4] Wir verdanken diese Dozent Dr. H. GÜNTHER, Organisch-Chemisches Institut der Universität Köln.

Die katalytische Reaktion von alkylsubstituierten Heterozyklen mit NO*

Summary

Alkylaromatic and alkylsubstituted heterocyclic compounds form nitriles with nitric oxide in the presence of Ag-catalysts at 650 to 900 °K.

High conversion rates were found in the nitrosation of the methyl derivatives of pyridine, thiophen, thiazole and furane in the presence of Re-catalysts, prepared by the reduction of NH_4ReO_4-supported carbon-types with $NaBH_4$.

Die Verfahrensweise, alkylsubstituierte Aromaten oder Pyridine mit NO umzusetzen, ist auch auf Derivate des Thiophens, Furans und Thiazols anwendbar[1]. Diese als Dampfphasennitrosierung bezeichnete Reaktion wurde erstmalig im Jahre 1955 von E. I. Du Pont de Nemours Co. beschrieben[2].

Die Reaktion läßt sich vereinfacht mit folgender Gleichung darstellen:

$$R{-}CH_3 + 1{,}5\,NO \rightarrow R{-}CN + 1{,}5\,H_2O + 0{,}25\,N_2 + 84\,kcal$$

Die von der Firma beschriebenen Katalysatoren, wie Silberkontakte auf SiO_2-Trägern oder A-Kohle[3], $PbTiO_3$[4] oder Mischungen, die Fe_2O_3 und Tl_2O_3 auf CaO-Trägern enthalten, weisen jedoch erhebliche Nachteile auf und sind für den praktischen Einsatz bei der Dampfphasennitrosierung von Methylheterozyklen nicht verwendbar.

Für einen technischen Einsatz entfallen A-Kohle-Träger, da NO bei erhöhten Temperaturen mit Kohlenstoff zu CO und N_2 reagiert. Die anderen Katalysatoren, besonders das $PbTiO_3$, zeigen bei geringer Lebensdauer eine ungenügende Selektivität bei niedrigem Umsatz des Kohlenwasserstoffs. Außerdem ist die Dichte der $PbTiO_3$-Kontakte mit etwa 4 kg/dm³ sehr hoch.

Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit Rheniumkatalysatoren erzielt, die in folgender Weise hergestellt wurden:

Zu 200 g gekörnten SiO_2-Gels wird eine Lösung von 10% Ammoniumperrhenat in 450 ml Wasser gegeben. Die bis zur Trockne eingedampfte Mischung wird dann mit einer wäßrigen Natriumborhydrid-Lösung reduziert.

Mit einem in dieser Weise hergestellten Kontakt konnte die Dampfphasennitrosierung von 2-, 3- und 4-Methylpyridin, 2-Methylthiophen, 2-Methylfuran und 4-Methylthiazol erfolgreich durchgeführt werden. Als Reaktionsgefäß diente ein Integralreaktor[5], der mit einem regelbaren Salzbad bis zu einer Temperatur von 580 °C beheizt werden konnte. Die Dosierung der gasförmigen Komponenten erfolgte über Strömungsmesser, die der Methylheterozyklen mit einer Dosierpumpe.

Die zur Reaktion gebrachte Gasmischung wurde in den Grenzen von 5 bis 15% Methylheterozyklus, 5 bis 20% NO und 65 bis 90% N_2 variiert. Das Zumischen von Wasserdampf oder Argon anstelle von N_2 brachte keine Verbesserung des Umsatzes an Methylheterozyklen oder der Selektivität der Reaktion.

Die Umsatzhöhe beträgt unter optimalen Bedingungen bei allen Methylheterozyklen zwischen 26 und 40%. Die Ausbeute an Cyanheterozyklen beträgt mehr als 95%. In folgender Tabelle sind die optimalen Reaktionsbedingungen für die untersuchten Substanzen zusammengestellt:

* Eingegangen am 23. Oktober 1968.

[1] E. FISCHER, zum Patent angemeldet.

[2] E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 2736739 (1955).

[3] E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 3023226 (1962).

[4] E. I. Du Pont de Nemours Co., A. P. 3184415 (1965); A. P. 3125538 (1964); A. P. 3141902 (1964); A. P. 3157688 (1964).

[5] E. FISCHER, *Chem.-Ing.-Techn. 38* (1966) 35. E. FISCHER, *Ind. Chim. Belgique 32* (1967) 972.

Verbindung	Reaktionsgas			Belastung	Temperatur	Ausbeute, bezogen auf Einsatz
	% HC	% NO	% N_2	h^{-1}	°C	%
2-Methylthiophen	12	18	70	9000	520	32
2-Methylpyridin	14	14	72	12000	494	36
3-Methylpyridin	7	14	79	7500	550	37
4-Methylpyridin	10	20	70	16000	550	40
4-Methylthiazol	5	5	80	14000	550	26
2-Methylfuran	15	20	65	14000	495	38

* HC = Methylheterozyklus

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Dampfphasennitrosierung sehr gut geeignet ist, cyansubstituierte Heterozyklen auf einfache Weise aus den analogen methylsubstituierten Verbindungen herzustellen. Aufgrund der hohen Selektivität und der relativ niedrigen Wärmetönung weist die Dampfphasennitrosierung gegenüber der Ammonoxydation bei der Darstellung von cyansubstituierten heterozyklischen Verbindungen beträchtliche Vorteile auf.

Eberhard Fischer

Sektion Chemie der Universität Rostock (DDR)
Fachbereich Technische Chemie

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

80. Jahresversammlung vom 6./7. September 1968 in Stansstad

Hauptvortrag

A. Fricker (Institut für Chemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe), *Veränderung fetthaltiger Lebensmittel bei deren Lagerung*

Nach einer kurzen Erläuterung der Bedeutung der Lebensmittelkonservierung und der diesbezüglichen Forschung wird dargelegt, daß alle Inhaltsstoffe von Lebensmitteln (Eiweiß, Kohlenhydrate, Fette sowie Mineralstoffe, Vitamine, Enzyme und Spurenelemente) für die Verderbsreaktionen von Bedeutung sein können.

Die Lipide (Fette), deren Einteilung in Gruppen besprochen wird, werden im Verlaufe der Lagerung von Lebensmitteln durch Hydrolyse und Oxydation verändert, und zwar durch Lipasen und Lipoxygenasen sowie durch Autoxidation.

Anschließend wird über die Veränderungen der Peroxidzahl und der Thiobarbitursäurezahl im Fett von Thunfisch- und Ölsardinenkonserven im Verlauf von vier bzw. fünf Jahren Lagerung berichtet. Beide Kennzahlen erreichen nach bestimmten Lagerungszeiten Maxima und fallen dann wieder ab. Die Maxima treten aber nicht nach den selben Lagerungszeiten auf. Die schwierige und unsichere Interpretation der genannten Kennzahlen im Hinblick auf das Ausmaß des Fettverderbs wird diskutiert, ebenso wie auf Zusammenhänge zwischen Geschmack und Höhe der Kennzahlen sowie auf durch Lipase bzw. Autoxydation bewirkte Veränderungen in verschiedenen Fleischsorten hingewiesen wird.

Da auch bei fettarmen Lebensmitteln deren geringer Lipidanteil von erheblicher Bedeutung für die Qualitätsminderung bei der Lagerung sein kann, wird mit Hilfe ausgewählter Beispiele aus der Literatur auf Lipidveränderungen in Gemüsen (Kartoffeln, Kartoffeltrockenprodukten, Erbsen, Bohnen) eingegangen. Zusammenhänge mit der Bildung von «off-flavour» werden erwähnt und die hierfür voraussichtlich verantwortlichen Fettabbauprodukte (Aldehyde, Ketone usw.) genannt. Daß auch in tiefgefrorenen Lebensmitteln noch durchaus Fettzersetzungen während deren Lagerung eintreten können, wird durch einige Beispiele belegt. Die daraus resultierende Notwendigkeit, Gemüse vor der Gefrierlagerung zu blanchieren, wird herausgestellt, wobei auf die unterschiedliche Hitzeempfindlichkeit von Enzymen aus verschiedenen Gemüsearten hingewiesen wird. Zusammenhänge zwischen Proteindenaturierung und Lipolyse werden erwähnt, um damit die komplexe und komplizierte Natur der bei den Verderbsreaktionen von Lebensmitteln eintretenden Veränderungen zu demonstrieren.

Autoreferat

Kurzvorträge

H. Vogtmann, A. L. Prabucki, R. Biedermann und A. Schürch (Institut für Tierernährung, ETH, Zürich), *Über Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes beim Weideaustrieb*

Gegenüber der Winterfütterung kommt es beim Weideaustrieb zu Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes. Dabei ist eine Anreicherung von Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen zu beobachten, von denen die Octadecensäure überwiegt. Diese Veränderungen stehen im Zusammenhang mit einem erhöhten Angebot an Linol- und Linolensäure über das Grünfutter. Im Pansen des Wiederkäuers unterliegen diese mehrfach ungesättigten Fettsäuren einer weitgehenden chemischen Veränderung wie Hydrierung und Isomerisation, so daß chemisch umgewandelte Fettsäuren zur Absorption und zum Einbau in das Milchfett gelangen. *Autoreferat*

L. Gisiger (Innerberg), *Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure von fluorarmen und fluorreichen Phosphaten*

Gegen die vorherrschende Auffassung, wonach fluorarme Rohphosphate bessere Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure zeigen als fluorreiche, wird auf Löslichkeits- und Vegetationsversuche mit fluorreichen Phosphaten hingewiesen, deren Ergebnisse für diese Rohphosphate eindeutig den Einfluß der Kristallgröße auf deren Löslichkeit und Wirkung erkennen

lassen. Diese Feststellung wird auch in vergleichenden Löslichkeits- und Vegetationsversuchen mit fluorreichen nordafrikanischen und Florida-Phosphaten einerseits und mit fluorarmem Curaçao-Phosphat andrerseits bestätigt.

Die sehr ähnlichen Ergebnisse über die Citronensäurelöslichkeit von Curaphos und Florida-Phosphat sowie über die unterschiedliche Wirkung von Curaphos und Hyperphosphat lassen gewisse Zweifel am Bestehen unterschiedlicher Bindung der Phosphorsäure als *Hydroxylapatit im Curaphos* und als *Fluorapatit in den fluorreichen nordafrikanischen* und *nordamerikanischen* Phosphaten aufkommen. *Autoreferat*

B. Strahlmann (Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern), *Die Erfindung des Schmelzkäses*

In seinem 1896 patentierten Verfahren zur Verbesserung von Magerkäse durch Milch und Butterzusatz unter Einwirkung von Wärme benutzte J. Ch. Lassen das Wort «schmelzen». Bei diesem Schmelzen wird aber ebensowenig wie bei der Pasteurisation von Weichkäsen, die 1896 K. Hoefelmayr in Kempten und anderen gelang, noch bei der Behandlung von strukturell weicheren Holländer Käsen, wie sie J. H. Eyssen seit 1898 patentiert wurde, die Caseinstruktur des Käses wesentlich verändert.

Nachdem die Firma Gerber in Thun 1905 die Fabrikation von Emmentaler Hartkäsen in Dosen aufgenommen hatte, war sie um die Verbesserung der Haltbarkeit und Tropentauglichkeit ihres zunächst nur aus zerkleinertem und in Dosenform wieder zusammengepreßtem Käse bestehenden Produktes bemüht. Im Jahre 1910 versuchten Walter Gerber und Fritz Stettler, eine Wärmebehandlung des Käses unter intensivem Rühren zu ermöglichen. Im Juni 1912 wurden größere Mengen Natriumcitrat beschafft. Walter Gerber hatte wohl von Professor Burri im Liebefeld von der bakteriziden Wirkung der Citronensäure vernommen – andererseits konnte der in der Firma Gerber eigentlich als Kaufmann, aber immer mehr als Praktiker tätige Fritz Stettler vom Patent H. Lässigs oder anderer erfahren haben, die Citrate, Phosphate und dergleichen zum Aufschluß des Caseins verwandten. Aus den Laborjournalen Fritz Stettlers, die er seit November 1912 führte und in denen er seine Versuche mit Zusätzen von Citraten, Calciumphosphaten und dergleichen zum Käse aufzeichnete, ist ersichtlich, daß das Calciumphosphat zu weniger günstigen Resultaten führte, während die Citrate den Schmelzvorgang erleichterten. Calcium-(Natrium-)Citrat bildete das *Erfolgsrezept des Schmelzsalzzusatzes*, das am 18. Juli 1913 als vorerst endgültig angesehen werden konnte. Der Zusatz bewirkte eine bisher unbekannte «Schmelzfähigkeit» des Hartkäses, die erst eine ausreichende Sterilisierung ermöglichte. Der neue feste «Schmelzkäse» brauchte nicht mehr in Dosen, sondern konnte in Schachteln verpackt werden («Schachtelkäse»). 1914 wurde der «Gerberkäse» in der Schweiz auf der Landesausstellung gezeigt und preisgekrönt. Die Patentgesetzgebung in der Schweiz ließ eine Patentierung des Verfahrens nicht zu. In Amerika hatte man die Bedeutung dieser Erfindung wohl am ersten erkannt. L. E. Carpenter, Direktor der Phenix Cheese Corporation in den USA, der sich 1911 und 1914 in Thun aufhielt, ließ sich unter seinem und seines Mitarbeiters E. Eldredge Namen das Gerbersche Verfahren in den USA patentieren (U.S. Patent 1389095, Gesuch eingereicht am 21. Juni 1915). E. Eldredge fand 1919 auch die Phosphate wirksam und umschrieb erstmals die Wirkung der Schmelzsalze exakter. F. Draisbach führte später (1929) die Polyphosphate als Schmelzsalze ein. Das erste Buch über den Schmelzkäse, das 1927 von A. Ottiker erschien, gelangte gar nicht auf den Markt – es wurde von Interessenten aufgekauft –, denn es enthielt bereits genaue Angaben über das Herstellungsverfahren und nebenbei auch eine Kritik an der 1926 revidierten Lebensmittelverordnung. *Autoreferat*

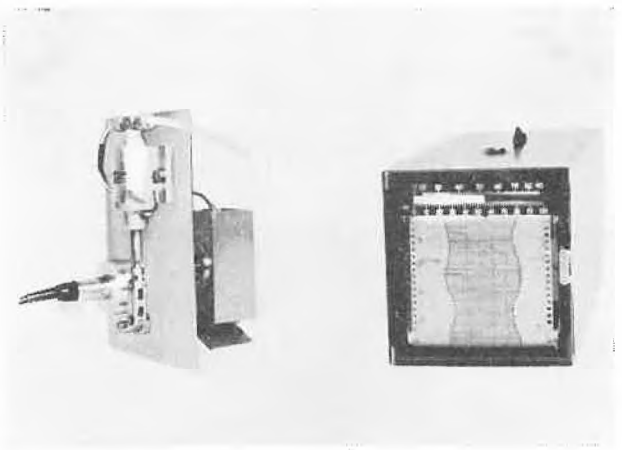
Kurd G. Gröninger (Sina AG, Zürich), *Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Feuchtigkeitsüberwachung getrockneter Nahrungsmittel*

Es wird dargestellt, wie schon mittelgroße Trockner durch einfache Maßnahmen mit deutlichem Mehrgewinn arbeiten können.

Die Kenntnis der *Restfeuchte* ist eine Voraussetzung, um die eigenen kommerziellen Interessen mit den gesetzgeberischen Erfordernissen oder anderen Absprachen in Einklang zu bringen und die Restfeuchte an die höchstzulässige Grenze heranzutragen. Aber auch die *Produktqualität* limitiert ein Übermaß an Restfeuchte. Auch der *Trocknungsverlauf* beeinflußt das Produkt preislich wie auch qualitativ.

Wie ist der heutige Stand der Praxis bezüglich der Beherrschung dieser Faktoren? Zur Beantwortung muß von den heute immer noch gebräuchlichsten konventionellen Labormethoden zur Feuchtebestimmung an Einzelproben, nämlich der gravimetrischen (Trockenschrank-)Methode und der KF-Titration, ausgegangen werden. Es ist klar, daß diese bezüglich Zeitaufwand kostspieligen Methoden jede direkte Anwendung an einer Prozeßsteuerung ausschließen.

Die Vorstufe zu dem neuen Verfahren bildet das bekannte equi-HYGRO-SCOPE-Meßverfahren zur Feuchtebestimmung von Einzelproben, eine von der Produktfeuchtemessung her wirklich universelle Methode für jeglichen Laborbetrieb. Die Aufgabe war jedoch, eine universelle, sichere, automatisch arbeitende Methode zu entwickeln, die an möglichst vielen Trocknern ohne wesentliche Anpassungsarbeiten verwendet werden kann. Eine intensive Beschäftigung mit verschiedensten Trocknern führte zum Schluß, daß eine automatisierte Einzelprobenmessung in geschlossenem Behälter die sicherste Lösung sei. *So entstand die gepulst-kontinuierlich arbeitende* SINA-SCOPE *Anlage A 100* mit folgender Funktionsweise.



Das Gut wird in einem Meßbehälter aufgefangen, dann gemessen, ausgeleert, wieder aufgefangen und so weiter. Obige Abbildung links hinten zeigt den Meßbehälter (mit der augenblicklich geöffneten Klappe zum Ausleeren des Gutes); vorne ein elektrisch betätigtes Ventil, das die zum Reinigen des Behälters benötigte Druckluft freigibt bzw. sperrt und den Hebelmechanismus zur Klappe des Meßbehälters steuert. Obige Abbildung rechts zeigt das Auswertegerät.

Ergebnisse mit der SINA-SCOPE-*Anlage A 100:* Die Meßresultate der Anlage A 100 wurden an einem Magermilchsprühtrockner mit den Resultaten der betriebsüblichen gravimetrischen Wassergehaltskontrolle verglichen. Dabei zeigte sich, daß die mittlere zu erwartende Genauigkeit weit besser als

± 0,25% WG ist. Vorher mußte der Magermilchsprühtrockner ohne Feuchteüberwachung zufolge der Unsicherheit von ± 1% WG um durchschnittlich 1% übertrocknen, woraus bei einer Jahresproduktion von 5000 t zu Fr. 2000.–/t ein Verlust von Fr. 100000.– jährlich entstand. Wenn der Trockner jetzt nur um 0,25% WG übertrocknet, heißt dies, wenn man alle anderen wirtschaftlichen und qualitätssteigernden Vorteile der Anlage, wie z.B. Herabsetzung des Wärmeverbrauches und gleichmäßigere Produktqualität, mit einsetzt, daß die Anlage eine totale Gewinnsumme von 100000 Franken jährlich einbringt.

Die neue Feuchteüberwachungsanlage

- bringt zufolge Beherrschung der Faktoren Produktqualität und Trocknerwirtschaftlichkeit einen hohen Mehrgewinn,
- ermöglicht eine korrekte und präzise Feuchtemessung, und zwar an allen Formen und Arten von Materialien, ob klebrig, staubig, fettig, ob homogen oder nicht homogen, ob schubweise oder kontinuierlich anfallend.
- Damit ist eine unmittelbare und gegebenenfalls auch automatische Steuerung und Regelung des Prozesses möglich,
- und schließlich können damit die arbeitsintensiven Einzelprobenmessungen durch eine ähnliche, aber automatisierte Meßweise eliminiert werden. *Autoreferat*

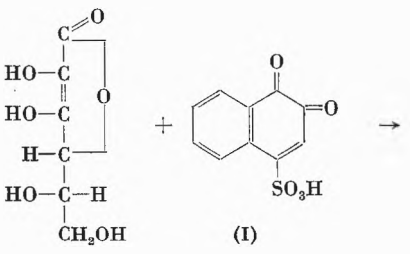
J. Hulstkamp (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), *L'aromagramme; image de l'arome*

L'image parfaite de l'arome est un aromagramme dans lequel tous les composants de l'arome sont représentés par des pics, et qui ne présente aucun pic correspondant à une substance inodore. Il est difficile de satisfaire à ces deux exigences. Dans la pratique, on se contentera d'une image incomplète, mais on essaiera autant que possible d'exclure les pics dûs à des substances inodores.

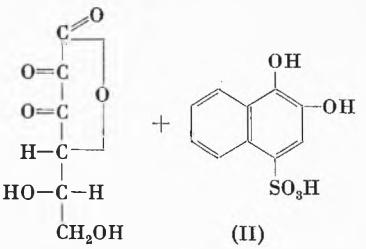
L'élimination des substances qui sont inodores en raison de leur faible volatilité se fait en arrêtant la fractométrie programmée dès qu'une certaine température limite est atteinte. D'autres substances inodores ou à odeur faible, suffisamment volatiles pour que leurs pics apparaissent sur les fractogrammes, présentent la particularité d'être facilement solubles dans l'eau; celles-là sont éliminées dans l'extraction au pentane qui précède la fractométrie. La relation entre l'odeur et la solubilité a été mise en évidence en reportant, pour 21 substances modèles, le taux d'extraction en fonction du logarithme du seuil de perception. *Autoréféré*

B. Hubmann-Ballabey, D. Monnier et M. Roth, *Une nouvelle méthode fluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique et son application au plasma sanguin*

La méthode permet de doser spécifiquement l'acide ascorbique réduit présent dans le plasma sanguin. Il s'agit d'une technique fluorimétrique utilisant la réaction suivante:



ac. ascorbique — ac. 1-2 naphtoquinone-4-sulfonique non fluorescent (I)



ac. déhydro-ascorbique — ac. 1-2 dihydroxynaphtalène-4-sulfonique fluorescent (II)

$\lambda_{exc} = 330$ nm $\lambda_{fl} = 465$ nm

L'examen des potentiels redox des deux systèmes montre que la réaction est quantitativement déplacée dans le sens de l'oxydation de l'acide ascorbique.

La fluorescence de (II), facilement mesurable, est proportionnelle à la quantité d'acide ascorbique présente dans l'échantillon. Nous effectuons la réaction à $pH = 4$; dans ces conditions, elle est instantanée.

Les échantillons et le réactif sont tenus à l'abri de la lumière pour éviter les fluorescences gênantes dues à des réactions photochimiques sur le réactif. La méthode est simple et rapide. La limite de sensibilité est de 0,1 μg/ml dans le plasma. L'erreur absolue est de ± 6% pour des déterminations de l'ordre de 5 μg. *Autoréféré*

Klement Möhler und Raul Pires (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München), *Bestimmung und Vorkommen von 2,3-Dihydroxy-2-methylbuttersäure in Wein*

Bei der Verteilungschromatographie von Wein an Kieselgel wurde eine Dihydroxycarbonsäure gefunden und durch Vergleich mit einem synthetisierten Produkt als Anglicerinsäure = Erythro-2-methyl-2,3-Dihydroxybuttersäure identifiziert[1]. Der Gehalt dieser Säure in Wein, die erstmals von Carles[2] vermerkt wurde, liegt zwischen 50 und 500 mg/l, mit einem Häufigkeitsmaximum bei 300 mg. Zu Nachweis und Bestimmung kann die Perjodatoxydation herangezogen werden.

[1] Kl. Möhler und R. Pires, Nachweis und Bestimmung von Anglicerinsäure in Wein, *Z. Lebensm. Unters. u. -Forsch.*, im Druck.

[2] J. Carles, J. Layole und A. Lattes: *C.R. Acad. Sci.* (Paris) *Ser. D 262* (1966) 2788.

Autoreferat

R. Gerber (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), *Gesetzgebung betreffend Lebensmittelbestrahlung*

Im Gegensatz zur gesetzlichen Kontrolle der Strahlungsapparate und radioaktiven Substanzen haben nur wenige Länder eine solche speziell für die ionisierende Lebensmittelbestrahlung (USA, England, BRD, Belgien, Italien, Spanien und die Schweiz). Diese Länder machen bestrahlte Lebensmittel bewilligungspflichtig oder verbieten Handel und Herstellung. Einige Staaten haben bereits die Umschreibung der für Bewilligungsgesuche erforderlichen technischen und wissenschaftlichen Unterlagen vorbereitet oder veröffentlicht.

In den USA hat die FDA als Kontrollinstanz ein genaues Unterlagenprotokoll für bestrahlte Lebensmittel, aufgrund der gesetzlichen Anforderungen für neue Lebensmittelzusätze, ausgearbeitet. Nachdem die ersten drei Bewilligungen vor einigen Jahren erfolgt sind, übt die FDA neuerdings große Zurückhaltung.

Die internationalen Organisationen IAEA, FAO und WHO haben eingehende Kriterien einer Bewilligung bestrahlter Lebensmittel ausgearbeitet und eine gesetzlich geregelte Bewil-

ligungs- und Kontrollpflicht empfohlen. Internationale Angleichung der einschlägigen Bestimmungen und ein großzügiger Informationsaustausch sind der weiteren Entwicklung förderlich. Es braucht allseitiges Vertrauen in die kritische Beurteilung und in die wirksame amtliche Kontrolle zum Schutze des Konsumenten. Für die Sicherheit des Genusses *(wholesomeness)* gibt es folgende Kriterien: Toxikologie, Nährwert und Mikrobiologie. Die vorgeschriebenen Tierversuche und ihre Auswertung sind enorm aufwendig.

Das Eidgenössische Gesundheitsamt beschäftigt sich auch mit den Fragen eines schweizerischen Bewilligungsverfahrens gemäß Art. 11 der Lebensmittelverordnung:

- Umschreibung der für Gesuche erforderlichen Unterlagen und Belege,
- Beurteilung der Sicherheit und der wirtschaftlichen Bedeutung (das bestrahlte Produkt muß nach menschlichem Ermessen unschädlich sein. Ein Bestrahlungsprozeß sollte insgesamt besser als bisherige Verfahren sein).
- Organisation der notwendigen Mitarbeit weiterer Fachkräfte und eidgenössischer Institutionen,
- Umschreibung der Kontrollen und ihrer Durchführung,
- die Bestimmungen, die eine eventuelle Bewilligung enthalten soll.

Autoreferat

M. Devittori (Regìa federale degli alcool), *Determinazione dei fuseloli nelle bevande alcoliche e nei spirituosi*

Gli alcoli superiori, in presenza di aldeidi cicliche, possono essere deidrati formando composti di colore rosso violetto. La reazione passa sotto il nome di reazione di Komarowsky.

Il lavoro qui esposto è stato eseguito adoperando come aldeide ciclica la *p*-dimetilaminobenzaldeide.

Si è voluto studiare in modo speciale i seguenti punti:

a) l'influenza della concentrazione dell'acido solforico sulla reazione;
b) l'influenza della temperatura di reazione sulla reazione;
c) l'influenza del tempo di riscaldamento ad una data temperatura sulla reazione;
d) la scelta della lunghezza d'onda di estinzione più idonea.

Dal lavoro eseguito si deduce:

1° che la concentrazione dell'acido solforico ha una grande influenza sui risultati finali dell'analisi;
2° che la temperatura di reazione e che il tempo di reazione a quella temperatura possono influenzare non di poco la struttura dei prodotti di reazione e che per conseguenza anche i valori di estinzione possono subire variazioni molto importanti sì da pregiudicare i valori finali d'analisi;
3° i valori di estinzione si misurano con un fotospettrometro a 500 nm, lunghezza d'onda che corrisponde ai valori massimi d'estinzione;
4° controllando i parametri sopra esposti con esattezza, si ricavano risultati con valori di limiti di dispersione Δx circa dieci volte minori che non usando il metodo convenzionale;
5° i lavori di estinzione ottenuti con soluzioni acquose standard di alcole isobutilico sono più pronunciati di quelli con soluzione standard in soluzioni alcoliche e che se la percentuale in alcool cresce, i valori di estinzione decrescono. Questo può essere spiegato dal fatto che l'azione catalitica dell'acido solforico viene diminuita poichè la dissociazione dello stesso in soluzioni alcoliche è meno pronunciata;
6° per quantità minime e massime in alcool isobutilico 1,0 mg iB/100 ml H_2O e 2,5 mg iB/100 ml H_2O, la curva di riferimento ha tendenze a flessioni più o meno importanti sì da raccomandare diluizioni delle soluzioni da analizzare in modo che i valori cadano nell'intorno raccomandato.

È nel nostro programma di eseguire ulteriori esperimenti per approfondire meglio le nostre conoscenze sulla reazione.

Autoreferto

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Preis für das Jahr 1967 der Arbeitsgemeinschaft Dr. Kurt Mühlethaler und Dr. Hans Moor, Professoren am Institut für Allgemeine Botanik der ETH in Zürich, zugesprochen in Anerkennung ihrer Leistungen zur Entwicklung des Gefrierätzverfahrens als Präpariermethode pflanzlicher, tierischer und menschlicher Zellen. Ihr Verfahren erlaubt, die Ultrastruktur der Zellobjekte im Hochvakuum des Elektronenmikroskopes – im Gegensatz zu den üblichen chemischen Fixiermethoden – lebensgetreu abzubilden. Diese Entdeckung hat daher die weltweite Anerkennung der Molekularbiologie und der medizinischen Strukturforschung gefunden.

Max-Planck-Medaille. Prof. Dr. Walter Heitler, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Zürich, ist von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft mit der Max-Planck-Medaille geehrt worden. Diese höchste Auszeichnung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurde Professor Heitler für seine bedeutenden Beiträge zur Theorie der chemischen Bindung sowie seine Arbeiten zur Strahlentheorie verliehen, die u. a. zum Verständnis der Kaskadenschauer in der kosmischen Strahlung geführt haben.

Stouffer-Preis. Der mit 50000 Dollar dotierte Stouffer-Preis für wissenschaftliche Verdienste auf medizinisch-biologischem Gebiet wurde in Cleveland (Ohio, USA) an vier Gelehrte für ihre Arbeiten zur hormonalen Steuerung des Blutdruckes verliehen. Neben zwei Amerikanern und einem Engländer gehört auch Prof. Dr. Robert Schwyzer, Direktor des Laboratoriums für Molekularbiologie chemischer Richtung an der ETH, Zürich, zu den Geehrten. Professor Schwyzer war es gelungen, einen Peptidwirkstoff, Angiotensin, der im Blutplasma durch das Nierenenzym Renin von einem Eiweißkörper des Blutes abgespalten wird, erstmals künstlich herzustellen. Angiotensin ist von gefäßverengender und daher blutdruckerhöhender Wirkung.

E. M. Jellinek-Preis. Anläßlich des 28. Internationalen Kongresses über Alkohol und Alkoholismus in Washington wurde Dr. med. J.-P. von Wartburg, Privatdozent für Biochemie an der medizinischen Fakultät der Universität Bern, der neugeschaffene und erstmals zur Verleihung gelangende E.M.-Jellinek-Preis zuerkannt. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung seiner vorzüglichen Arbeiten und Entdeckungen auf dem Gebiete der Alkoholforschung, insbesondere über die biochemischen Aspekte des Alkoholstoffwechsels, speziell der Heterogenität der Leber-Alkohol-Dehydrogenase.

Nobelpreis für Medizin und Physiologie. Der diesjährige Nobelpreis für Medizin und Physiologie wurde an drei in den Vereinigten Staaten von Amerika tätige Forscher verliehen. Gemeinsame Empfänger der Ehrung sind Robert Holley von der Cornell University, New York, Har Gobind Khorana von der Universität des Staates Wisconsin und Marshall Warren Nirenberg, der am nationalen Herz-Institut von Bethesda im Staate Maryland tätig ist. Die drei Wissenschafter sind unabhängig voneinander durch ihre Interpretation des genetischen

Code und dessen Funktion bei der Eiweißsynthese hervorgetreten.

Nobelpreis für Chemie. Die schwedische Akademie der Wissenschaften in Stockholm hat den diesjährigen Nobelpreis für Chemie LARS ONSAGER, Inhaber des Lehrstuhls für Theoretische Chemie an der Yale-Universität in New Haven (Connecticut, USA), zuerkannt. ONSAGER erhielt den Preis für seine fundamentalen Beiträge zum Verständnis der Entropie, im besonderen für die Grundlegung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse durch die Entdeckung der heute als «Onsagersche reziproke Reaktionen» bekannten Naturgesetzlichkeit.

Nobelpreis für Physik. Der Nobelpreis für Physik wurde dieses Jahr LUIS ALVAREZ, Leiter des Strahlenforschungsinstituts der Universität von Kalifornien in Berkeley, verliehen für den 1960 erfolgten Nachweis der sogenannten Massenresonanzen, der die geltenden Vorstellungen vom Aufbau der Materie umgestaltet hat. Die Ehrung galt aber gleichzeitig auch der von ALVAREZ und seinen Mitarbeitern entwickelten Technik des Nachweises der Resonanzen in der mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Blasenkammer in Verbindung mit stereophotographischen und statistischen Verfahren.

Der Wissenschaftliche Preis der UNESCO *1968* wurde dem britischen Wissenschafter ROBERT SIMPSON SILVER, dem Erfinder einer neuen Methode zur Entsalzung des Meerwassers, verliehen.

---

† Lise Meitner. In Cambridge (England) ist wenige Tage vor ihrem 90. Geburtstag die Atomphysikerin LISE MEITNER gestorben, die zusammen mit OTTO HAHN und FRITZ STRASSMANN Entscheidendes zu wichtigen Erkenntnissen über den Vorgang der Atomkernspaltung beigetragen hat.

Universität Basel. Zum neuen Inhaber des Lehrstuhls für anorganische Chemie hat der Regierungsrat den bisherigen Ordinarius *ad personam*, Dr. SILVIO FALLAB, ernannt.

Universität Lausanne. Die Universität Lausanne hat beschlossen, alle Diplome für Chemiker und Ingenieur-Chemiker von schweizerischen Universitäten und Hochschulen anzuerkennen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 28. November: Prof. Dr. F. EIDEN (Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin), Neuere Untersuchungen an 4-Pyronen. – 12. Dezember: Prof. Dr. E. VOGEL (Institut für Organische Chemie der Universität Köln), Perspektiven der Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Institut für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 22. November: Prof. Dr. B. L. SHAW (University of Leeds), Hydrogen as a Ligand in Transition Metal Chemistry. – 29. November: Prof. Dr. G. SEMENZA (Biochemisches Institut der Universität Zürich), Auf dem Weg zur Molekularbiologie des Membrantransportes: Saccharose und Zuckertransport im Dünndarm (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 26. November: Prof. Dr. R. SCHWYZER (Laboratorium für Molekularbiologie chemischer Richtung der ETH, Zürich), Versuche über Struktur-Wirkungs-Zusammenhänge bei Polypeptiden. – 10. Dezember: Dr. G. SCHETTY (I. R. Geigy AG, Basel), Stereochemische Untersuchungen an di- und pentazyklischen Azofarbstoff-Chrom- und -Kobalt-Komplexen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 20. November: Dr. K. MULLEN (Ciba AG, Basel), Statistical Solutions to some Problems in Industrial Chemical Development Processes. – 27. November: Prof. Dr. W. VON PHILIPSBORN (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), Thema noch unbekannt (jeweils 17.30 Uhr im Auditorium XII, Ecole de chimie, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, *Zürich.* 21. November: Dipl. Ing.-Chem. K. REBER (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Radioaktive Austauschversuche an photographischen Systemen. – 5. Dezember: Dipl. Ing. H. TAUDT (Firma Dr. Ing. Rudolf Hell, Kiel), Elektronik in der Farbreproduktion – im Zusammenhang mit dem Vario-Klischographen und -Chromatographen. – 19. Dezember: Dr. H. ROTTENKOLBER (Labor für kohärente Optik, Amerang, Oberbayern), Das Laser-Interferometer und einige Anwendungsbeispiele (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Kolloquium über Gießereiwesen, Materialprüfung, Metallkunde, Metallurgie und Werkstofflehre. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wird während des Wintersemesters 1968/69 jeweils am Mittwochnachmittag von 15 bis 16 Uhr im Maschinenlaboratorium der ETH, Hörsaal VI, dieses Kolloquium abgehalten. Es wird veranstaltet vom Institut für Metallurgie, Gießereikunde und Metallische Werkstoffe (Prof. Dr. B. MARINCEK), der Professur für Technische Werkstofflehre (Prof. Dr. W. EPPRECHT, PD Dr. W. SIEGFRIED, Dr. O. H. C. MESSNER), der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) (Prof. E. AMSTUTZ, Prof. Dr. A. BUKOWIECKI und Dr. R. FIECHTER), in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Die SVMT-Mitglieder werden zu den einzelnen Vorträgen mit Inhaltsangabe kurz vor dem Kolloquiumsdatum eingeladen. Interessenten, welche nicht SVMT-Mitglieder sind und diese Einladungen ebenfalls zu erhalten wünschen, sind gebeten, sich an Dr. HEIERLE, EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, zu wenden.

Internationale Studientagung über flammbare Textilien. Am 23. und 24. Januar 1969 findet im Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon (Zürich) eine Konferenz über die Brennbarkeit von Geweben und Kleidern statt. Dabei wird über besonders interessierende Aspekte der Warenverteilung, einschließlich der Details über aktuelle Fragen, über die soziale Verantwortlichkeit von Warenverteiler und Fabrikant sowie über die Rechtslage und den Standpunkt des Verbrauchers diskutiert. Weitere Informationen und das Programm sind erhältlich bei Frau Dr. SCHULTZ, c/o Gottlieb-Duttweiler-Institut, Abteilung für Konsumentenfragen, 8803 Rüschlikon.

Deutscher Ingenieurtag 1969. Der Verein Deutscher Ingenieure veranstaltet als größter technisch-wissenschaftlicher Verein Europas alle zwei Jahre den Deutschen Ingenieurtag. Der nächste Ingenieurtag findet vom 12. bis 17. Mai 1969 in Braunschweig statt. Den Hauptvortrag wird Prof. Dr.-Ing. KOELLE, Berlin, über «Alternativen für die Zukunft der Technik» halten. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Jahrestagung 1969 der Société de Chimie physique. Das Thema der Jahrestagung 1969 der Société de Chimie physique, die vom 27. bis 30. Mai 1969 in Paris stattfindet, lautet: Transitions non radiatives dans les molécules. Anfragen sind zu richten an Secrétaire Général de la Société de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, F-75 Paris 5 (France).

3. Internationale Tagung über Brennstoffzellen. Vom 16. bis 20. Juni 1969 wird im Palais des Congrès in Brüssel das dritte internationale Symposium über Brennstoffzellen stattfinden. Diese Tagung wird mit Unterstützung und unter Mitwirkung der Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie (S.E.R.A.I.) von Comasci veranstaltet. Endtermin für Vortragsanmeldungen ist der 31. Dezember 1968. Nähere Auskunft erteilt die S.E.R.A.I. – Comasci, 1091, Chaussée d'Alsemberg, Bruxelles 18 (Belgique).

Internationales Symposium über Konformationsanalyse – Aussichten und heutige Grenzen. Das zweite Rundschreiben zu dieser Veranstaltung, die vom 8. bis 12. September 1969 an der Université Libre in Brüssel stattfindet (vgl. *Chimia 22* [1968] 95) und dem die Unterlagen für die definitive Anmeldung beiliegen, kann angefordert werden beim Secrétariat Général, International Symposium on Conformational Analysis, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4 (Belgien).

Gründung einer Europäischen Gesellschaft für Physik. In der Aula der Universität Genf fand kürzlich die Gründungsversammlung der Europäischen Gesellschaft für Physik statt. Zum Präsidenten wurde der Italiener Professor G. Bernardini (Pisa) gewählt. Die Hauptzielsetzungen der Gesellschaft lauten wie folgt: Allgemeine Förderung der Physik in Europa und den benachbarten Ländern; Schaffung eines Diskussionsforums; Beitrag zur Lösung von Aufgaben, die nur auf internationaler Basis wirksam in Angriff genommen werden können; Koordination von Forschungsprojekten in Europa; Organisation und Koordination von Tagungen; Vereinheitlichung der Prüfbestimmungen an verschiedenen Hochschulen; Erleichterung der Gewährung von Stipendien sowie von finanziellen Zuwendungen; Koordination der Veröffentlichung physikalischer Zeitschriften in Europa. Jeder Physiker kann unmittelbar Einzelmitglied der Gesellschaft werden oder über eine nationale physikalische Gesellschaft beitreten. Das geschäftsführende Sekretariat befindet sich bei Dr. L. Jansen, Institut Battelle, route Drize 7, 1200 Genf.

Jahresbericht 1967 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen hat ihren Jahresbericht 1967 veröffentlicht. Er gibt Auskunft über Symposien und Veranstaltungen, die Tätigkeit von Arbeitsgruppen und der Mitgliedsvereine. Er enthält ferner Angaben über Autoren, Vortragsthemen und Veröffentlichungen und bildet somit ein umfangreiches Nachschlagewerk in Fragen des Chemie-Ingenieur-Wesens in Europa. Der als Vervielfältigungsdruck in deutscher, englischer und französischer Sprache vorliegende Bericht im Umfang von 360 Seiten ist auf Anforderung erhältlich bei der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Generalsekretariat, c/o Dechema, Postfach 970146, D-6 Frankfurt am Main 97. Der Unkostenbeitrag beträgt für Mitglieder der Mitgliedsvereine der Föderation DM 30,–, für Nichtmitglieder DM 50,–.

Coating ist der Titel einer neuen internationalen Fachzeitschrift für chemische und technische Beschichtung, Druckfarben-Chemie, Wachs-Technologie, Schleif- und Poliermittel, deren erstes Heft im Oktober 1968 im Verlag für Industrielle Werbung, Zürich, erschienen ist. Als Fachredaktor zeichnet Hans Hadert, Cannero (Italien), für die Schlußredaktion K.H. Eschmann, Zürich. Ab Januar 1969 soll monatlich ein Heft herauskommen. Der Abonnementspreis beträgt Fr. 68.–.

Monsanto Research S.A. Zürich. In Zürich-Seebach wurden neue Laboratorien für die Grundlagenforschung der Monsanto Research S.A. eingeweiht. Das Zürcher Laboratorium der Monsanto nahm im April 1957 seine Forschungstätigkeit auf und ist auf die Erforschung der metallorganischen Verbindungen spezialisiert. Unter der Leitung des derzeitigen Präsidenten, Dr. Harold H. Zeiss, ehemals Chemieprofessor an der Yale-Universität, ist das Forscherteam der MRSA in Zürich auf vierzig Wissenschafter und Assistenten aus Großbritannien, Frankreich, Spanien, Israel, den USA und der Schweiz angewachsen.

Neue chemische Anlage der Union Carbide. In Antwerpen wurde eine neue chemische Fabrik der Union Carbide, die für rund 38 Millionen Dollar in nur zwanzig Monaten erbaut wurde, eingeweiht. Sie dient zur Herstellung von Äthylenoxyd und vielen Derivaten.

Übernahme der ÉPUL *durch den Bund.* Die Eidgenössischen Räte haben in ihrer Herbstsession der Übernahme der Technischen Hochschule Lausanne, ÉPUL, durch den Bund zugestimmt. Beide Hochschulen, ÉPUL und ETH, sollen künftig unter der Oberleitung des Bundes gleichwertig und gleichrangig nebeneinanderstehen. Es sind zwei hauptamtliche Vizepräsidenten des Schweizerischen Schulrates vorgesehen, von denen der eine für die ETH und der andere für die ÉPUL bestimmt ist. Der Bundesrat hat Prof. Hans Heinrich Hauri von der ETH, Zürich, bereits zum vollamtlichen Vizepräsidenten des Schweizerischen Schulrates gewählt. Ihm wird die oberste Leitung der ETH obliegen. Er wurde gleichzeitig vom bisherigen Lehrauftrag entbunden.

Die Chemie an den Lausanner Hochschulen

Die ÉPUL (Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne) war bisher ein (autonomer) Teil der Universität; diese weist daneben noch die traditionellen Fakultäten inklusive einer kompletten Faculté des Sciences auf. Im Hinblick auf die von den eidgenössischen Räten beschlossene Übernahme der ÉPUL durch den Bund soll hier die derzeitige Stellung der Chemie an den beiden Lausanner Hochschulen kurz geschildert werden.

Sowohl die ÉPUL als auch die Faculté des Sciences weisen komplette Chemie-Lehrpläne auf, die zum Titel des Diplom-Ingenieur-Chemikers bzw. Diplom-Chemikers führen. Nach den in den letzten Jahren eingeführten neuen Studienplänen sind die ersten 4 Studiensemester den beiden Studentenkategorien, von kleinen Differenzen abgesehen, gemeinsam. Im 5. bis 7. Semester erfolgt dann eine gewisse Spezialisierung, indem die Ingenieur-Chemiker chemische Technologie sowie eine Reihe von Ingenieurfächern (technisches Zeichnen, angewandte Mechanik, Materialkunde, Maschinenlehre) treiben, während sich die Chemiker vermehrt mit organischer Chemie und Biochemie beschäftigen; anorganische und physikalische Chemie sind weiterhin gemeinsam. Im 8. Semester folgt die Diplomarbeit, die die Studenten beider Kategorien nach Wahl in einem der chemischen Institute ausführen; das gleiche gilt für die Doktorarbeit.

Zur Zeit studieren in Lausanne insgesamt etwa 180 bis 200 Chemiestudenten beider Richtungen (bis zum Diplom), wobei sich das Zahlenverhältnis ÉPUL : Fakultät wie etwa 3 : 2 verhält; in den letzten Jahren wurden jährlich 20 bis 25 Diplome verliehen.

Bei den Instituten konnte bisher jede Doppelspurigkeit vermieden werden: es gibt in Lausanne nur je *ein* anorganisches, organisches, physikalisch-chemisches und radiochemisches Institut (die Biochemie gehört zur medizinischen Fakultät).

Die genannten Institute bilden also sowohl die Chemiker als auch die Ingenieur-Chemiker aus. Nicht nur die meisten Chemievorlesungen, sondern auch der größte Teil der Chemie-Praktika ist gemeinsam. Administrativ und finanziell sind das Institut de chimie minérale et analytique (Professoren G. Brunisholz und P. Feschotte; Dozent A. Merbach) und das Institut de chimie organique (Professoren H. Dahn, H. Prinzbach und R. Jaunin; Dozenten H. Moll und H. Wyler) der Fakultät angegliedert, das Institut de chimie physique (Professor T. Gäumann; PD E. Kovats) und das Institut d'électrochimie et de radiochimie (Professor P. Lerch) der ÉPUL; es ist zu erwarten, das die letztere noch ein technologisches Institut schaffen wird. Auch die Professoren und Dozenten sind, ihrem Fach entsprechend, entweder der ÉPUL oder der Fakultät angeschlossen, haben jedoch im Conseil der anderen Institution Sitz und teilweise auch Stimme.

Räumlich sind die Institute zur Zeit teilweise weit getrennt, seit das alte physikalisch-chemische Institut neuen Zwecken zugeführt wurde und ein neues Institut in Baracken eingerichtet werden mußte. In den geplanten Neubauten der Universität und der ÉPUL auf dem Gelände von Dorigny sollen die chemischen Institute beidseits nahe der «Grenze» zwischen den beiden Hochschulen zu liegen kommen.

Die Stellung zwischen zwei Hochschulen macht die Lage der Lausanner Chemie administrativ nicht immer einfach. Dennoch sind sich alle Chemiker einig, daß eine Verdoppelung der Institute für die Chemie nicht rationell wäre, jedenfalls solange die Studentenzahl dies nicht unumgänglich macht. Es ist bis auf weiteres keine Veränderung in den geschilderten Verhältnissen beabsichtigt, und die bisherige gute Zusammenarbeit zwischen den Lausanner Chemie-Instituten wird sich bei gutem Willen aller Instanzen auch nach der Föderalisierung der ÉPUL leicht aufrecht erhalten lassen. *H. Dahn*

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Druey Jean Dr., c/o Ciba AG, 4000 Basel
Stoll Paul, Dipl. Chemiker, Fasanenstraße 130, 4058 Basel
Kradolfer Max, Dipl. Chemiker, Baslerstraße 69, 4632 Trimbach
Brunner Jürg, Dipl. Chemiker, Drahtzugstraße 34, 4000 Basel
Brink Gerhard Dr., Postfach 1, 3185 Schmitten FR

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 August 1968, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1968	Total Jan.-Aug. 1968	August 1967	Total Jan.-Aug. 1967	August 1968	Total Jan.-Aug. 1968	August 1967	Total Jan.-Aug. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4937	37369	4050	31919	17426	141338	15733	123635
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	72160	781465	72690	682804	60046	444061	53476	426327
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	53359	509086	54643	438367	11446	99526	9369	81679
Düngemittel	*31a*	328	1601	465	1769	5439	38885	4484	34720
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	68563	514756	50405	436534	13384	102870	11181	94153
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	12538	107844	11468	97483	6538	57468	5769	51606
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	7325	54578	5343	43735	4405	38282	3646	33894
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	566	5280	619	5289	1638	14411	1676	12381
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	93	2222	157	2954	541	3760	345	3635
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	41	433	32	358	759	5813	649	4702
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	17437	168991	14129	154836	9739	80975	7378	71762
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	14927	132315	11316	119541	31587	251597	26342	232526
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. *e*	3820	33050	4015	31428	15722	132976	17215	135845
Total		256094	2348990	229332	2047017	178670	1411962	157263	1306865
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 11,7%	+ 14,7%			+ 13,6%	+ 8,0%		

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18 – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1968, kumulativ für Januar bis August 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1968	August 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Aug. 1967
Maschinen und Apparate	271 655	22,2	2 373 357	231 891	22,2	2 112 311
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	82 457	6,7	677 020	65 355	6,2	564 917
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 662	4,1	452 154	43 887	4,2	403 818
Diverse Fahrzeuge	5 822	0,5	79 973	5 111	0,5	60 218
Diverse Metalle	68 597	5,6	662 911	56 609	5,4	569 062
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	44 724	3,7	445 794	34 831	3,3	335 091
Uhren	155 247	12,7	1 364 616	128 300	12,3	1 301 498
Chemische Erzeugnisse	**256 094**	**20,9**	**2 348 990**	**229 332**	**21,9**	**2 047 017**
Textilien*	104 835	8,6	951 916	95 398	9,1	886 402
Erzeugnisse übriger Industrien	184 360	15,0	1 506 131	155 498	14,9	1 253 045
Total	1 224 453	100,0	10 862 862	1 046 212	100,0	9 533 379
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 17,0 %		+ 13,9 %			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Aug. 1968	August 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Aug. 1967
Maschinen und Apparate	147 732	10,0	1 284 244	124 822	9,0	1 193 711
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	68 729	4,7	637 284	73 655	5,3	547 157
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 535	2,1	261 327	28 618	2,0	252 754
Diverse Fahrzeuge	139 613	9,5	1 315 925	80 353	5,8	1 015 530
Diverse Metalle	159 070	10,8	1 273 861	156 467	11,3	1 274 460
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	53 642	3,6	481 209	37 903	2,7	443 154
Uhren	7 250	0,5	68 892	6 687	0,5	65 165
Chemische Erzeugnisse	**178 670**	**12,1**	**1 411 962**	**157 263**	**11,3**	**1 306 865**
Textilien*	144 529	9,8	1 132 397	144 776	10,4	1 146 028
Erzeugnisse übriger Industrien	544 054	36,9	4 680 342	578 803	41,7	4 485 125
Total	1 473 824	100,0	12 547 443	1 389 347	100,0	11 729 949
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 6,1 %		+ 7,0 %			

* Ohne Position 5910.01

Island

Im Hinblick auf die geringen Devisenreserven hat die isländische Regierung auf allen Einfuhren eine Steuer von 20% verfügt.

Gabun

Die Republik Gabun hat nunmehr das Einfuhrprogramm für 1968 veröffentlicht. Der Wert der Globalkontingente entspricht ungefähr den Zahlen des Vorjahres. Es sind u.a. Kontingente für Pharmazeutika und Insektizide vorgesehen.

Jugoslawien

Der Vollzugsausschuß hat am 11. September 1968 die Verordnung über die Tätigkeit ausländischer Firmenvertretungen verabschiedet. Danach müssen ausländische Firmen, die Vertretungen in Jugoslawien gründen wollen, an produzierenden jugoslawischen Wirtschaftsorganisationen beteiligt sein, oder es müssen Verträge über die Zusammenarbeit mit solchen Organisationen bestehen. Die Vertretungen sind den inländischen Steuern und Abgaben unterworfen. Eine Vertretung durch Einzelpersonen ist nicht möglich.

China

Die Bank of China teilte mit, daß es die chinesischen Versicherungen ablehnen, sogenannte S.R.C.C.-Risiken (Strike, Riot, Civil Commotion) zu versichern. Es wird sich deshalb empfehlen, Verträge mit chinesischen Partnern z.B. auf c+f- oder fob-Basis abzuschließen, so daß die Versicherung von einer außerchinesischen Gesellschaft übernommen werden kann.

Argentinien

Argentinien hat die zollfreie Einfuhr verschiedener Produkte zur Herstellung von «Tucuricidas» (Heuschreckenbekämpfungsmittel) verfügt. Für solche Einfuhren ist eine Bescheinigung des Staatssekretariats für Landwirtschaft erforderlich.

Sudan

Die seit dem 21. September 1966 erhobene Zusatzsteuer von 5% vom cif-Wert auf fast alle eingeführten Waren ist seit dem 21. August 1968 auf 8% erhöht worden.

Mexiko

Gemäß dem am 6. September 1968 veröffentlichten Acuerdo Nr. 102-05006 hat Mexiko den bereits verschiedentlich verschobenen Termin zur Vorlage der für alle Einfuhren geforderten neuen Bescheinigung auf den 1. Januar 1969 festgesetzt, und zwar für Waren, die von diesem Zeitpunkt an auf Flugplätzen, an den Landesgrenzen oder in Seehäfen eintreffen.

Pakistan

Inskünftig ist für die Einfuhr von pharmazeutischen Rohstoffen keine Genehmigung des Director General, Health, mehr erforderlich. Die Pharmazeutika herstellenden Betriebe wurden angewiesen, vor allem solche Rohstoffe einzuführen, die für die Fertigung von Arzneimitteln, die als Endprodukt nicht eingeführt werden dürfen, bestimmt sind.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Methods of Elemento-Organic Chemistry. Edited by A.N. Nesmeyanov and K.A. Kocheshkov. Vol. 4: *The Organic Compounds of Mercury*. By L.G. Makarova and A.N. Nesmeyanov. XII + 532 pages. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. Fr. 235.–. – The fourth volume in this reference series on organometallic chemistry has now appeared: cf. *Chimia 21* (1967) 270, *ibid.*, 485, and *ibid.*, *22* (1968) 98, for reviews of Vols. 1, 2 and 3. – This is the first of the multivolume series to deal with one element exclusively owing to the extensive work done on mercury beginning with Frankland's synthesis of the first organomercury compound in 1853. This exceptional interest in mercury is no doubt due in part to the stability of compounds having a carbon-to-mercury bond. The last review of the subject was made by the same authors in 1945 and in the intervening years this has become hopelessly outdated. The literature is now brought up to 1964 with more important papers appearing in 1964 and early 1965 included. – The two most important reactions of organometallic compounds of mercury, namely, exchanges with halides of metals and non-metals and replacement of the mercury in organomercury compounds by free metals, are thoroughly covered. The first twelve chapters deal essentially with the methods of synthesis and the latter five with reactions of organomercuric compounds, including the work of O.A. Reutov, *inter alia*, on symmetrization (Chapter 13) and analysis (Chapter 17) of these derivatives. Bibliographies are to be found at the end of each chapter; author and subject indices complete the work. – In view of the size and scope of this reference volume it is inevitable that the material must be highly condensed and, in consequence, lacking in critical treatment. However, the value of a relatively up-to date reference source at hand far outweighs the inconvenience of occasional misinformation or misinterpretation. *H.H. Zeiß*

Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen. Von H. Moesta. VIII + 232 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,–. – Dieses Werk ist von besonderem Interesse für diejenigen Physiker oder Physikochemiker, die auf dem Gebiete der Metalloberfläche Grundlagenforschung zu treiben haben. Es ist ganz aus diesem Gesichtswinkel heraus abgefaßt und stellt eine gute Zusammenstellung der neuesten Theorien und experimentellen Ergebnisse dar. Der mehr an chemischen Problemen interessierte Leser wird die Beziehungen zur Katalyse usw. vermissen. – Daß Theoretiker und Praktiker ihren Nutzen aus diesem Werk ziehen können, sei kurz am Beispiel des Kapitels «Adsorption und Elektronenaustrittsarbeit» dargestellt. Nach den theoretischen Betrachtungen (wobei ganz auf die nicht unbedingt notwendige Elektronentheorie der Metalle verzichtet wird) findet sich eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Methoden und deren Ergebnisse vor. Eine ausführliche Tabelle über die Größe der Austrittsarbeiten der einzelnen Metalle und eine umfangreiche Literaturangabe liegt ebenfalls bei. – Nach einer quantenchemischen Behandlung des Chemisorptionsprozesses (quantenmechanische Grundlagen sind Voraussetzung), behandelt das zweite Kapitel die Herstellung und Struktur reiner Oberflächen. Neben dem weiter oben erwähnten Abschnitt über Adsorption und Elektronenaustrittsarbeit ist noch ein solcher über die Oberflächenionisation aufgeführt. – Eine ganz kleine Nebensächlichkeit: Es ist schade, daß man zur übersichtlicheren Gestaltung Haupt- und Nebenkapitel nicht auffälliger aufgetrennt hat.

F. Hügli

Molecular Orbital Theories of Bonding in Organic Molecules. Von R.L. Flurry jr. Applied Quantum Chemistry Series. X + 334 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.75. – Dieses Buch ist das erste einer Reihe, die unter dem Titel «Applied Quantum Chemistry Series», mit dem Autor als beratendem Herausgeber, erscheint. Zweck des Buches ist, dem Organiker darzulegen, wie die elektronische Struktur organischer Moleküle mit Hilfe halbempirischer MO-Theorien erklärt werden kann. Der behandelte Stoff umfaßt einfache LCAO-Methoden, die Theorie alternierender Systeme und das Verfahren der selbstkonsistenten Molekülorbitale. Zusätzlich enthält es je ein Kapitel über Gruppentheorie und symmetrieangepaßte Orbitale, das atomare Hartree-Fock-Problem und die Behandlung von σ-Bindungen. Das Buch kann mit einem Minimum an Vorkenntnissen in Quantenmechanik und Mathematik verstanden werden und eignet sich deshalb besonders für den Praktiker sowie als Grundlage für einführende Kurse in die Quantenchemie. Dies wird durch einen etwas unkonventionellen Aufbau erreicht; so werden etwa die LCAO- und Gruppentheorie vor dem H-Atom behandelt. Anhand zahlreicher Beispiele wird die Verbindung zwischen Theorie und Praxis hergestellt. Dies ist besonders wertvoll und auch wegweisend für weitere Beschäftigung auf diesem Gebiet. *Gyula Büti*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

A New Dictionary of Chemistry. Von L.M. Miall and D.W.A. Sharp. 4. Auflage. X + 638 Seiten. Verlag Longmans, London 1968. Gebunden 84 s.

Reduction. Techniques and Applications in Organic Synthesis. Herausgegeben von R.L. Augustine. X + 242 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 12.75.

Transition Metal Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von R.L. Carlin. X + 355 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 16.75.

Organic Photochemistry. Plenary Lectures presented at the 2nd International Symposium on Photochemistry held at Enschede (Netherlands) 1967. Herausgegeben von der IUPAC. VIII + 200 Seiten. Butterworth, London 1968. Gebunden 25 s.

Olfaction and Odours. An osphrésiological essay. Von W. McCartney. VIII + 249 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden $ 9.00.

Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. Herausgegeben von T. Gäumann und J. Hoigné. X + 273 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 70 s.

Selected Pharmacological Testing Methods. Von A. Burger. Medicinal Research Series, Vol. 3. XIV + 515 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 23.75.

Techniques of Metals Research. Von R.F. Bunshah. Vol. 1, Part 2: *Techniques of Materials Preparation and Handling*. XIV + Seiten 389–1188. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 258 s.

Biokatalysatoren. Von Th. Bersin, aus dem Nachlaß herausgegeben von P. Waser. X + 94 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968. Gebunden DM 28,–.

Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von W.M. Pasika. X + 432 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 115 s.

Organic Functional Group Analysis. Von F.E. Critchfield. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 8. VIII + 187 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York 1963. Gebunden.

Organic Functional Group Analysis. Theory and Development. Von G.H. Schenk. X + 297 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Broschiert 30 s.

The Periodic Table. Von D.G.Cooper. 4.Auflage. X + 116 Seiten. Butterworth, London 1968. Broschiert 12 s.

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 9. Herausgegeben von F.A. Cotton. VI + 313 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 122 s.

Principles of Organic Chemistry. Von T.A.Geissman. 3.Auflage. Mit «Teachers Guide with Notes and Additional Discussions of the Text». X + 883 Seiten (Guide: 142 Seiten). Verlag Freeman, San Francisco/London 1968. Gebunden 70 s.

Selected Experiments in Organic Chemistry. Von G.K.Helmkamp und H.W.Johnson jr. 2.Auflage. XI + 184 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1968. Broschiert 32 s.

Bio-Organic Chemistry. Herausgegeben von M. Calvin und Margaret J. Jorgenson. Readings from *Scientific American.* 317 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1968. Broschiert $ 4.95, 42 s.

An Introduction to Chemical Nomenclature. Von R.S.Cahn. 3.Auflage. X + 117 Seiten. Butterworth, London 1968. Broschiert 18 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Avilonlicht-Farbstoffe in flüssiger Handelsform*

Als Avilonlicht-Farbstoffe wurde 1964 eine Reihe speziell zum Färben von Polyamidfasern geeigneter Metallkomplexfarbstoffe in den Handel gebracht. Das ausgezeichnete Aufbauvermögen, die sehr guten Licht- und guten Naßechtheiten ohne Nachbehandlung sowie das weitgehende Decken der Affinitätsunterschiede in dunklen Tönen bei Polyamid-Texturmaterial sind die hervorstechendsten Eigenschaften, die die Avilonlicht-Farbstoffe aufweisen.

Besonders um den Bedürfnissen der modernen Arbeitsmethoden Rechnung zu tragen, werden nun die Avilonlicht-Farbstoffe auch in flüssiger Handelsform angeboten.

Bereits stehen zur Verfügung: Avilonlichtgoldgelb G flüssig 50%, Avilonlichtgoldgelb 2R flüssig 50%, Avilonlichtscharlach 2R flüssig 50%, Avilonlichtrot 3B flüssig 50%, Avilonlichtrot 6B flüssig 50%, Avilonlichtviolett B flüssig 50%, Avilonlichtviolett 3B flüssig 50%, Avilonlichtmarineblau R flüssig 50% (in Vorbereitung). Die Prozentangabe in der Bezeichnung der Flüssigmarke bezieht sich auf die Stärkerelation zur entsprechenden Pulvermarke.

Die besonderen Vorzüge der neuen Handelsform sind: sauberes, rasches Dosieren durch Ausgießen; einfaches und rasches Zubereiten von Färbeflotten, da kein spezielles Dispergieren erforderlich ist; direktes Einarbeiten in Druckpasten.

Avilonlichtfarbstoffe flüssig sind hochdisperse Farbpigmente in wäßrigem Medium. Sie besitzen einwandfreie Dispersionsstabilität bei der Lagerung und bei der Applikation. Die flüssigen Farbstoffe sind resistent gegen Schimmelbefall sowie weitgehend gegen Sedimentation und Austrocknen geschützt. Bei Temperaturen unter −10°C können die Produkte fest werden, liegen jedoch nach dem Auftauen bei Raumtemperatur wieder in der ursprünglichen Form vor.

®*Cibacron-Pront-Farbstoffe*, Originalprodukte der CIBA, sind eine Gamme neuartiger Reaktivfarbstoffe mit hoher Fixiergeschwindigkeit für das Bedrucken von Cellulosefaserstoffen. Cibacron Pront Gelb 4G, Cibacron Pront Gelb 4R, Cibacron Pront Goldgelb 2R, Cibacron Pront Orange G, Cibacron Pront Orangebraun 3R, Cibacron Pront Scharlach 3R, Cibacron Pront Rot G, Cibacron Pront Blau 3R, Cibacron Pront Türkis G.

Die Cibacron-Pront-Farbstoffe lassen sich mit einer einheitlichen Druckrezeptur, in ein- oder zweistufigen Verfahren, auf native und regenerierte Cellulosefasern applizieren.

Die hervorstechendsten Vorteile der neuen Farbstoffklasse lauten: schnelle Fixierung nach allen üblichen Verfahren, einfache Applikation, gute Ausgiebigkeit, sehr gute Löslichkeit, ausgezeichnete Druckpastenstabilität, gute Bindungsstabilität, rasches Auswaschen, gute bis sehr gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten.

®*Drimarenbrillantgelb X-4GL**

Drimaren-X-Reaktivfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, sind speziell zum Färben von Cellulosefasern und deren Anteil in Fasermischungen nach den verschiedenen Ausziehverfahren geschaffen worden. In diese Gamme wurde nun Drimarenbrillantgelb X-4GL*, ein neues Produkt der Azoreihe, aufgenommen. Es zeichnet sich durch seine brillante, grünstichige Nuance, das kräftige Aufbauvermögen und die guten Allgemeinechtheiten aus.

® = Registrierte Marke.
* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

Der neue Farbstoff dient zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern einschließlich Polynosics auf Apparaten und Haspelkufen, besonders nach dem Normal- und Migrierverfahren (Musterkarte 1484). Dank seiner guten Polyester- und Polyacrylnitril-Reserve kann es auch auf entsprechenden Mischmaterialien appliziert werden. Streifig färbende Viscose und tote Baumwolle werden gut gedeckt.

Das Einsatzgebiet von Drimarenbrillantgelb X-4GL* umfaßt vorwiegend brillante Gelb- und Grüntöne, letztere in Kombination mit Drimarenbrillantgrün X-3G* und -türkis X-2G*. Aufgrund des guten Aufbauvermögens lassen sich auch tiefe Töne erreichen. – Musterkarten-Nachträge 4396, 4397 und 4414.

®*Drimarengelb Z-4GLE**
*Drimarengelb Z-RL**
*Drimarenrot Z-BL**
*Drimarenrot Z-3B**

Neben den Drimaren-X-Farbstoffen, die als hochsubstantive Produkte in erster Linie zum Färben nach dem Ausziehverfahren empfohlen werden, führt SANDOZ AG, Basel, eine weitere Gruppe von Reaktivfarbstoffen, die Drimaren-Z-Marken. Diese verfügen über eine geringere Substantivität und eignen sich deshalb insbesondere für Druck- und Foulard-Färbemethoden: sie können für alle bekannten kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Färbeverfahren verwendet werden. An Eigenschaften sind bei den Drimaren-Z-Farbstoffen – nebst den ausgezeichneten Licht- und Naßechtheiten – die hohe Brillanz der Nuancen zu nennen. Diese, verbunden mit der guten Kombinierbarkeit, haben ihnen ein vielseitiges Einsatzgebiet erschlossen. Drimarengelb Z-4GLE*, -gelb Z-RL*, -rot Z-BL* und -rot Z-3B* sind nunmehr weltweit erhältlich. Sie stellen die brillanteste Gruppe dar: Drimarengelb Z-RL* liefert in Kombination mit Drimarentürkis Z-G* reine, auch dunkle Grüntöne mit guter Lichtechtheit; Drimarenrot Z-BL* ergibt reine, satte Rottöne, und Drimarenrot Z-3B* eignet sich vor allem zur Herstellung brillanter Rosatöne. Als spezielle Eigenschaften sind außerdem noch das durchwegs gute Aufbauvermögen sowie die leichte Auswaschbarkeit zu erwähnen.

In der Färberei werden die vier Farbstoffe zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern sowie deren Anteil in Mischungen nach den bekannten Verfahren (Thermofixier-, Einbad-Dämpf-, Pad-Roll-, ®Drimafon-Z- und – ausgenommen Drimarengelb Z-4GLE* – Pad-Steam-Verfahren) empfohlen.

Im Druck sind das Thermofixier-, Dämpf- und Kurzfixierverfahren (z.B. Heißdampfmethode) als wichtigste Verfahren zu erwähnen. – Musterkarte 1396: Drimaren Z, Reaktivfarbstoffe für den Druck; 1400: Drimaren Z, Reaktivfarbstoffe für kontinuierliche Färbung von Cellulosefasern; Synoptische Tabelle 9080: Drimaren-Z-Farbstoffe.

®*Drimarengrün X-2BL**

Als Ergänzung ihrer Drimaren-X-Reihe brachte die SANDOZ AG, Basel, einen neuen einheitlichen, metallhaltigen Azofarbstoff, Drimarengrün X-2BL*, zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren in den Handel. Drimarengrün X-2BL*, dessen neutrale, blumige Nuance besonderes Interesse finden wird, dient vorwiegend als Selbstfarbstoff, kann aber auch als Basiselement für Grüntöne eingesetzt werden. Dank seinem hervorragenden Aufbauvermögen lassen sich dunkle Flaschengrün-, Oliv- und Khakinuancen herstellen. Die Färbungen mit dem neuen Produkt sind – entsprechend dem Drimaren-X-Standard – gut licht-

und perfekt naßecht, widerstehen selbst einer Mehrfachkoch- und der Peroxidwäsche und sind lösungsmittelbeständig. Sie sind für die Kunstharzausrüstung sowie die PVC-Beschichtung geeignet.

Drimarengrün X-2BL*, das auch zum Färben von Polynosicfasern empfohlen wird, ist für sämtliche Drimaren-X-Färbeverfahren verwendbar. – Musterkartennachträge 4375 und 4392.

® *Nylofilviolett* RT *Preßkuchen*
Nylofilschwarz BRL *Teig*

Zum Färben von Polyamidfasern in der Masse führt SANDOZ AG, Basel, ein Sortiment von Pigmentfarbstoffen, die Nylofil-Pigmente. In dieses Sortiment konnten nun zwei neue Produkte aufgenommen werden: Nylofilviolett RT Preßkuchen und Nylofilschwarz BRL Teig.

Nylofilviolett RT Preßkuchen ist ein einheitliches Perylenpigment, welches sich dank seiner ausgezeichneten Temperaturbeständigkeit vorzüglich zum Färben in der Masse eignet. Zusammen mit Nylofilblau BLL wird das neue Violett hauptsächlich zur Herstellung lichtechter Marineblautöne verwendet.

Nylofilschwarz BRL Teig, ein in Caprolactam vordispergiertes Carbon Black, wird im Gegensatz zu den meisten übrigen Pigmenten für die Spinnmassenfärbung nicht in Pulverform, sondern als vordispergierter Teig gehandelt. Diese Lieferform bietet bei der Verarbeitung wesentliche Vorteile, kann doch der Teig direkt der Monomerenlösung im Autoklaven oder VK-Rohr zugesetzt werden. Nylofilschwarz BRL Teig weist die gesuchte blaustichige und blumige Nuance auf.

Die Lichtechtheiten der beiden Farbstoffe sind gut bis sehr gut, die übrigen Echtheiten, einschließlich Ausrüstechtheiten, sind durchwegs ausgezeichnet.

® *Sandorinbrillantrot 5BL**

Das neue Chinacridonrot der SANDOZ AG, Basel, Sandorinbrillantrot 5BL*, leitet eine neue Reihe hochechter Pigmente für die Anstrichmittel-, Druckfarben- und Kunststoffindustrie ein.

Sandorinbrillantrot 5BL* zeichnet sich durch beste Licht-, Wetter-, Hitze-, Migrations- und Überlackierechtheit aus und verfügt über eine brillante, blaustichige Nuance von hoher Reinheit und guter Transparenz. Die weiche Textur gewährleistet eine sehr gute, rasche Dispergier- und Benetzbarkeit. Seine Verwendung für Anstrichmittel bleibt nicht auf physikalisch und lufttrocknende Anstrichstoffe beschränkt, sondern erstreckt sich dank der vorzüglichen Hitze- und Chemikalienbeständigkeit auch auf chemisch härtende Anstrichsysteme – wie Einbrenn- und 2-Komponenten-Lacke. Die hervorragende Wetter- und Lichtechtheit ist besonders für die Hersteller von Autolacken von Interesse. In der Druckfarbenindustrie wird Sandorinbrillantrot 5BL* durch die Brillanz und Reinheit seiner Nuance bestechen. Es kann für sämtliche Druckverfahren eingesetzt werden.

Für die Kunststoffindustrie, wo Sandorinbrillantrot 5BL* zum Einfärben der wichtigsten Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere empfohlen wird, steht das neue Produkt in verschiedenen Qualitäten zur Verfügung: Sandorinbrillantrot 5BL* für die generelle Verwendung, «Typ FP» für Lebensmittelverpackungen sowie «Typ Vulco» für die Verwendung in Kautschuk.

® *Sandorinbordeaux 2RL*

Sandorinbordeaux 2RL ist ein weiteres Element der neuen Gamme hochechter, organischer Pigmente für die Lack-, Farben-, Druckfarben- und Kunststoffindustrie. Das neue Thioindigopigment zeichnet sich durch seine reine, neutrale Bordeaux-Nuance und vorzügliche Echtheiten aus. Insbesondere sind die – selbst in hellen Tönen – ausgezeichneten Licht- und Wetterechtheiten, dann die sehr gute Überlackier-, Migrations- und Hitzeechtheit sowie die hervorragende Beständigkeit gegenüber Säuren und Alkalien zu nennen.

Die Anwendung: In der Lack- und Farbenindustrie eignet sich das neue Pigment für hochwertige Industrie- und Fahrzeuglacke; sein Einsatzgebiet erstreckt sich über alle Arten von physikalisch und chemisch trocknenden Lacken, also auch Einbrenn- und 2-Komponenten-Lacke.

Für sterilisierbare Blechdrucke, kalandrierfähige Drucksachen, Dauerplakate usw. läßt sich Sandorinbordeaux 2RL in der Druckfarbenindustrie verwenden. Dabei kann es nach allen Druckmethoden, also Buch-, Offset-, Tief-, Flexo- und Siebdruckverfahren, eingesetzt werden. Außerdem wird es – dank seiner sehr guten Beständigkeit gegenüber Fetten und Seifen – für Verpackungsdrucktinten Interesse finden.

Im Kunststoffsektor kann Sandorinbordeaux 2RL sowohl als Selbst- wie als Abtönfarbe zum Einfärben von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren eingesetzt werden.

Neben der normalen Pulverqualität wird Sandorinbordeaux 2RL als «Typ FP» – für Lebensmittelverpackungen – und «Typ Vulco» – für Gummierartikel – geliefert.

® *Sandorinviolett BL*

Das neue Dioxazinpigment der SANDOZ AG, Sandorinviolett BL, zählt zur neuen Reihe organischer, hochechter Pigmente für die Lack-, Farben-, Druckfarben- und Kunststoffindustrie. Es verfügt über eine reine, blaustichige Nuance, hohe Farbkraft und sehr gute Echtheiten. Hervorzuheben sind die ausgezeichnete Lichtechtheit, die gute Überlackierbarkeit sowie die Migrationsbeständigkeit in PVC.

Sandorinviolett BL ist in allen Zweigen der Lack- und Farbenindustrie als Selbstfarbe wie auch in Kombination mit Weiß- oder lichtechten Buntpigmenten verwendbar. Sein reiner Farbton und die hohe Lichtechtheit ermöglichen den Einsatz zum «Bläuen» von Weißlacken. Sandorinviolett BL ist für alle physikalisch und chemisch trocknenden Lacke, also auch für Einbrenn- und 2-Komponenten-Lacke, geeignet.

Sein Einsatzgebiet in der Druckfarbenindustrie: Zum Abtönen von Phthalocyaninblau und für besonders reine, lichtechte Drucke, wie Dauerplakate, sterilisierfähige Blechdrucke und kalandrierfähige Drucksachen, hergestellt nach bekannten Druckmethoden.

In der Kunststoffindustrie wird Sandorinviolett BL für licht- und hitzeechte Einfärbungen von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren verwendet. In Weich-PVC ist das neue Produkt ausgezeichnet ausblühbeständig.

Sandorinviolett BL ist als normale Pulverqualität und daneben als «Typ FP» für Lebensmittelverpackungen sowie als «Typ Vulco» in kupfer- und manganfreier Qualität lieferbar.

® *Sanylen-Pigmente, ein neues Sortiment für die Masse- und Spinnfärberei von Polyolefinen*

Mit den Sanylen-Pigmenten, deren Herstellung zum Patent angemeldet wurde, stellt die SANDOZ AG, Basel, den Produzenten und Verarbeitern von Polyolefinen ein neuartiges Sortiment anorganischer und organischer Spezialpigmente vor. Die neue Reihe umfaßt die folgenden, in sehr wenig stäubender Pulverform lieferbaren Produkte: Sanylenweiß RU, Sanylengelb 5GL, Sanylengelb 3GLN*, Sanylengelb RCL, Sanylenrot 3GL, Sanylenfeuerrot 3RL, Sanylenrubin BP, Sanylenviolett BL, Sanylenblau BL, Sanylenblau BLF, Sanylenblau 2GLS, Sanylengrün 2GLS, Sanylenbraun 3RL, Sanylenschwarz BLN.

Die Sanylen-Pigmente wurden speziell für die Massefärbung von Hoch-, Mittel- und Niederdruckpolyäthylen, von ataktischem, isotaktischem und syndotaktischem Polypropylen, von sämtlichen Kopolymeren des Polyäthylens und Polypropylens sowie ionomerer Polymere entwickelt. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Dispergier- und Verteilbarkeit in Polyolefinen aus, so daß das mit Sanylen-Pigmenten gemischte bzw. eingepuderte Kunststoffpulver oder -granulat direkt zu Fertigartikeln verarbeitet werden kann. Dafür geeignet sind das Schneckenspritzguß-, das Extrusions- und das Blasverfahren; besondere Mischextruder zur Dispergierung dieser Buntpigmente erübrigen sich ebenso wie eine anschließende Regranulierung.

Durch Verwendung der Sanylen-Pigmente wird bei der Verarbeitung von Polyolefinen eine ins Gewicht fallende Verkürzung der Verarbeitungszeit erreicht und die Produktionssicherheit merkbar erhöht.

Im weiteren eignen sich die neuen Produkte zum Einspinnen in Polyäthylen- und Polypropylenfasern. Die hervorragende Dispergierbarkeit der Spezialpigmente wirkt sich ganz besonders dadurch aus, daß ein durch Pigmentagglomerate bedingtes vorzeitiges Verstopfen der Filter und Düsen ausbleibt. Sanylen-Pigmente gewährleisten dadurch eine höhere Sicherheit des Spinnablaufes.

Hochreine Aminosäuren mit Fluka-Garantie

25 Aminosäuren werden von der Fluka AG, Buchs, laufend nach STEIN und MOORE geprüft und der Gehalt an Fremdaminosäuren zusammen mit der spezifischen optischen Drehung, dem Feuchtigkeitsgehalt und dem Glührückstand für jede Charge auf dem Fluka-Garantieschein angegeben. Soeben ist ein neuer Prospekt mit Preisliste und Beschreibung der Prüfmethoden erschienen.

CHIMIA

Volumen 22 Fasc. 12 1968 Pag. 449–512

Empfindlichkeitssteigerung der atomaren Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomisierung*

Von H. Brandenberger

Chemische Abteilung, Gerichtlich-medizinisches Institut, Universität Zürich

Summary

After a brief discussion of the basic principles of atomic absorption analysis, the disadvantages of the flame as atomizer and absorption cell are outlined. Some flameless atomization methods previously published, namely hollow cathode sputtering (Walsh), thermic atomization in a high temperature furnace (L'vov), and sample boat technique (Kahn *et al.*) are reviewed.

In contrast, the author's approach incorporates an isolation step. The metal of interest is coated onto a wire and released as an atomic vapor in the beam of an absorption spectrometer by heating the sample wire with an electric current. This is particularly simple for the analysis of mercury in solution. The metal is sampled by spontaneous amalgamation or electrolysis on copper, and the atomic vapor released in an absorption cell. The concentration of mercury in solution is calculated from the absorption, by the vapor cloud, of a mercury resonance line.

Other metals can also be determined with the same approach, provided that they can be deposited on a sample wire and released as a mono-atomic vapor. So far, experiments have been successful with cadmium, zinc, lead, thallium, copper, silver, gold and platinum. In these cases, a platinum or tungsten sampling wire must be used. A "free sample wire" and an "enclosed sample wire" method are described. In the former, a coated platinum spiral is placed in the light beam of the spectrometer without using a cell. The absorption signal is produced mainly by the vapor within the heated spiral. In the latter, the coated sample wire (tungsten can be used) is placed in a silica cell before atomization. An argon atmosphere is recommended. Both techniques require a fast recording system, since the vapor cloud diffuses and condenses rapidly. The "free sample wire" method has the advantage of extreme simplicity. The "enclosed sample wire" technique, on the other hand, has a greater potential for control and adaption. It might be developed, by using a heated cell, to a static vapor method.

Some sensitivities and detection limits are given (Fig. 26). Compared with flame absorption, they are improved by factors of 10^2 to 10^4. Analyses in the parts per trillion range are feasible.

Die atomare Absorptionsanalyse wurde 1955 als Laboratoriumsverfahren konzipiert[1]. 1960, in Europa erst 1963, kamen die ersten kommerziellen Analysengeräte auf den Markt. Heute ist das Verfahren bereits eine der wichtigsten, wenn nicht die führende Methode auf dem Gebiete des Nachweises von Metallen und Halbmetallen.

*Vortrag, gehalten am 11. September vor der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker anläßlich des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie, ILMAC 1968, in Basel.

[1] A. Walsh, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108–17.

Die Schnelligkeit dieser Entwicklung wird wohl nur von derjenigen der gaschromatographischen Analyse übertroffen. Sie ist bedingt durch:

1. den breiten Anwendungsbereich der atomaren Absorptionsanalyse, welche gestattet, gegen siebzig Elemente auf einfache Weise nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen,
2. die hohe Spezifität und relativ geringe Störanfälligkeit des Verfahrens, die in vielen Fällen zeitraubende Vortrennungen und Isolationen erübrigen,
3. die für eine ansehnliche Zahl wichtiger Metalle sehr günstig liegenden Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen.

Grundlagen der Flammenabsorptionsanalyse

Die Grundlagen der atomaren Absorptionsanalyse sind von verschiedenen Autoren eingehend besprochen worden, wobei fast ausnahmslos auf die bahnbrechenden Arbeiten von Walsh[1] zurückgegriffen wurde. Hier sollen die wichtigsten Punkte lediglich mit Hilfe einiger Figuren und Tabellen zusammengefaßt werden.

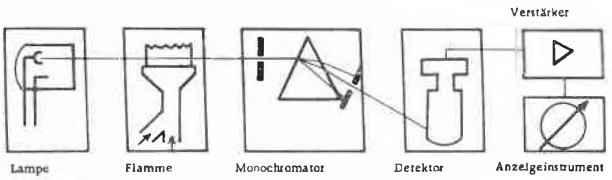


Abb. 1. Prinzipschema eines Atomabsorptions-Spektrophotometers nach Walsh

Abb. 1 zeigt das Prinzipschema der Methode: Ein die Resonanzlinien des zu erfassenden Elementes emittierender Strahler, meist eine Hohlkathodenlampe oder eine Dampfentladungslampe, sendet sein scharf ausgeblendetes Licht durch einen atomaren Dampf und einen Monochromator auf einen Detektor. Dessen Signal wird verstärkt und durch ein Galvanometer oder einen Potentiometerschreiber registriert. Wie in der molekularen Spektrophotometrie mißt man die Konzentration der zu bestimmenden Population (hier ein atomarer Dampf, dort meist eine Lösung von Molekülen oder Molekular-

ionen) an der durch sie bewirkten Lichtschwächung. Fast durchwegs, so z.B. in allen kommerziell erhältlichen Instrumenten, wird der Dampf des zu bestimmenden Elementes dem Lichtstrahl in einer Flamme dargeboten; das Analysengut wird also wie in der Flammenemissionsanalyse von einer Flamme versprüht, verdampft und elementar dissoziiert. Das ist der Grund, daß man im deutschen Sprachgebiet meist nicht von atomarer Absorptionsanalyse, sondern von Flammenabsorptionsanalyse spricht und die Parallelen zur Flammenemissionsanalyse überbetont.

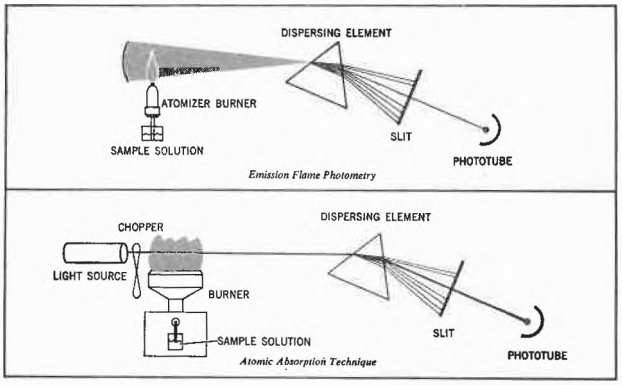


Abb. 2. Schematischer Vergleich von Flammenemission und Flammenabsorption

Abb. 2 zeigt, daß Flammenabsorption und Flammenemission prinzipiell verschiedene Verfahren sind. In der Emissionsanalyse wird das von der Flamme ausgesandte Licht gemessen. Nur die thermisch angeregten Atome lassen sich so erfassen, nicht die Atome im Grundzustand. In der Absorptionstechnik stammt das Licht von einem Strahler und wird meist moduliert, z.B. durch einen Chopper. Ein auf die Chopper-Frequenz eingestellter Wechselstromverstärker sorgt dafür, daß nur das Lampenlicht und nicht dasjenige der Flamme registriert werden kann. Die Lichtschwächung erfolgt durch die Atome im Grundzustand. Thermische Anregung ist nicht nur unnötig, sondern unerwünscht.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß das Absorptionsverfahren ein ökonomischeres Analysenprinzip darstellt als das Emissionsverfahren. Auch in heißen Flammen bleibt nämlich die Zahl der thermisch angeregten Atome im Verhältnis zur Zahl der Atome im Grundzustand sehr klein. So gilt z.B. für die 5890-Ångström-Resonanzlinie von Natrium bei 3000°K, was einer gebräuchlichen Flammentemperatur entspricht, daß auf 1700 Atome im Grundzustand nur ein einzelnes im betreffenden angeregten Zustand vorhanden ist. Für die 2139-Ångström-Resonanzlinie von Zink liegen die Verhältnisse noch viel krasser; hier treffen auf ein angeregtes Atom 1 800 000 000 Atome im Grundzustand.

AA-Nachweisgrenzen in wässeriger Lösung

A) besser als 0,1 p.p.m. = 23 Elemente:
Mg, Zn, Cd, Cu (0,005)
Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr,
Ag, Au, Cr, Mn, Fe, Ni; **Be**

B) 0,1 p.p.m. bis 1 p.p.m. = 21 Elemente:
Ba, Mo, Co, Pt, Pd, Hg, Tl,
Sn, Pb, As, Sb, Bi; **Al, V**

C) 1 p.p.m. bis 30 p.p.m. = 14 Elemente:
B, Si, Ge, Zr, La, W, U

Abb. 4. Nachweisgrenzen der wichtigsten mit Flammenabsorptionsanalyse bestimmbaren Elemente. Für die im Druck hervorgehobenen Elemente ist der Einsatz einer Lachgasflamme notwendig

In Abb. 4 sind die wichtigsten mit Flammenabsorptionsanalyse bestimmbaren Elemente angeführt, gruppenweise geordnet nach Nachweisgrenzen. Die Tabelle enthält nicht alle heute erfaßbaren Elemente, es sind deren bereits nahezu siebzig. Dazu werden einige wenige kommen, die sich der Methode bisher lediglich in Ermangelung eines Resonanzstrahlers entzogen haben. Auf die typischen Nichtmetalle hingegen, also auf die gasförmigen Elemente, dann auch Phosphor und Schwefel, läßt sich das Verfahren deshalb nicht anwenden, weil deren Absorptionslinien unter 1800 Ångström liegen. Nur ein Übergang zu Vakuumsystemen, verbunden mit Elimination der Flamme als Probekammer, könnte hier Abhilfe schaffen.

Die mit atomarer Absorptionsanalyse erreichbaren Nachweisgrenzen sind insbesondere für die Elemente Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer bemerkenswert, nämlich unter 0,005 p.p.m. in wässeriger Lösung. Für die unterstrichenen sogenannten refraktären Elemente, die stark zur Oxidbildung neigen, werden nur mit stark reduzierend wirkenden und heißen Flammen brauchbare Resultate erzielt. Man verwendet in diesen Fällen mit Vorteil Lachgas als Sauerstofflieferant. Für

Resonance lines	N_j / N_0 $T = 2000$°K	$T = 3000$°K	$T = 4000$°K	$T = 5000$°K
Cs 8521 Å	$4{\cdot}44 \times 10^{-4}$	$7{\cdot}24 \times 10^{-3}$	$2{\cdot}98 \times 10^{-2}$	$6{\cdot}82 \times 10^{-2}$
Na 5890 Å	$9{\cdot}86 \times 10^{-6}$	$5{\cdot}88 \times 10^{-4}$	$4{\cdot}44 \times 10^{-3}$	$1{\cdot}51 \times 10^{-2}$
Ca 4227 Å	$1{\cdot}21 \times 10^{-7}$	$3{\cdot}69 \times 10^{-5}$	$6{\cdot}03 \times 10^{-4}$	$3{\cdot}33 \times 10^{-3}$
Zn 2139 Å	$7{\cdot}29 \times 10^{-15}$	$5{\cdot}58 \times 10^{-10}$	$1{\cdot}48 \times 10^{-7}$	$4{\cdot}32 \times 10^{-6}$

Abb. 3. Verhältnis der Atomzahl im angeregten Zustand N_j zum Grundzustand N_0 für die Hauptresonanzlinie von vier Elementen bei verschiedenen absoluten Temperaturen, nach WALSH[1]

einige Elemente, wie die Alkalien, Bor oder Thallium, ist die Nachweisempfindlichkeit der Flammenabsorptionsanalyse nur etwa gleichwertig wie für die Flammenemission. Das erstaunt, denn auf Grund der vorgehend demonstrierten Verhältniszahlen der Atome im angeregten und Grundzustand würde man auch in diesen Fällen von der Absorptionsmethode mehr erwarten.

Nachteile der Atomisierung in Flammen

Das Prinzip der Atomisierung in Flammen hat seinen dominierenden Platz in der atomaren Absorptionsanalyse wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, daß es nicht erst entwickelt werden mußte. Es konnte mit wenig Modifikationen einfach aus der Flammenemissionsanalyse übernommen werden. Doch wurde schon frühzeitig darauf hingewiesen, daß Flammen keine idealen Behälter für atomare Dämpfe sind. Von ihren Nachteilen möchten wir hervorheben:

1. die Nichtuniformität dieser Art Absorptionskammer,
2. die durch den Flammenuntergrund bewirkte Lichtschwächung,
3. die schlechte Ausbeute des physikalischen Verdampfungsvorganges,
4. die vielen Möglichkeiten für das Auftreten chemischer Reaktionen, welche die atomare Ausbeute drastisch erniedrigen können,
5. die Tatsache, daß das Analysengut der Flamme über eine bestimmte Zeitdauer kontinuierlich dargeboten werden muß und verbraucht wird, was die absolute Empfindlichkeit des Verfahrens gewaltig verschlechtert,
6. die Tatsache, daß das Analysengut durch die Flammengase enorm verdünnt wird,
7. die Abwesenheit einer bekannten Beziehung zwischen Konzentration eines Elementes in Lösung und Konzentration seiner freien Atome in der Dampfphase.

Flammenlose Atomisierungsprinzipien sind deshalb von mehreren Autoren vorgeschlagen und zum Teil auch getestet worden. Hier soll nur auf diejenigen eingegangen werden, für die analytische Resultate vorliegen.

Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering»

Abb. 5 veranschaulicht ein von WALSH und Mitarbeitern[2] schon 1960 beschriebenes Verfahren. Es ist insbesondere für die Untersuchung von Metallen gedacht. Diese werden hohlzylindrisch geformt und als Kathode in eine aufklappbare Hohlkathodenlampe eingesetzt. Die Bildmitte zeigt diese rohrförmige Lampe mit den beiden Quarzfenstern für den Durchtritt von Resonanzlicht des zu erfassenden Elementes. Bringt man die Analysengut-Hohlkathode zum Glühen, so entsteht im Zy-

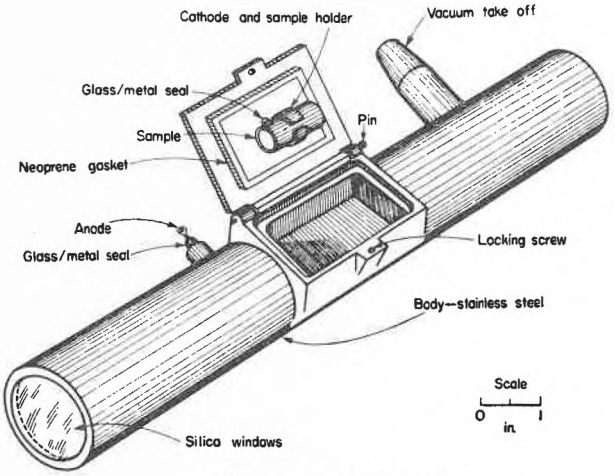
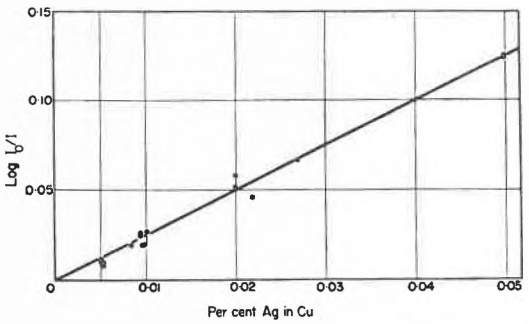


Diagram of sputtering chamber



Calibration curve for the determination of silver in copper

Abb. 5. Flammenlose Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering», nach RUSSELL und WALSH[2]. Zeichnung = rohrförmiges Hohlkathodenaggregat mit Quarzfenstern, Hohlkathodenhalterung ausklappbar zum Einsetzen der zylindrisch geformten Metallproben. Darunter Kalibrationskurve für die Bestimmung von Silberspuren in Kupfer

linderinneren durch das sogenannte «Sputtering» ein atomarer Dampf, der das durchgestrahlte Licht schwächen kann. Die Kurve im unteren Bildteil zeigt, daß die Extinktion linear ansteigt mit dem Gehalt des zu bestimmenden Elementes im Kathodenmaterial.

Neben Silber in Kupfer haben WALSH und Mitarbeiter mit ihrem System auch Aluminium in Zink sowie Silicium in Aluminium und Stahl bestimmt. Da in inerter Atmosphäre gearbeitet wird, können sich refraktäre Elemente der analytischen Erfassung nicht durch Oxidbildung entziehen. Metalle lassen sich direkt analysieren, doch muß berücksichtigt werden, daß nur ihre Oberfläche der Verdampfung ausgesetzt ist und daß darum nur mit homogenen Proben korrekte Resultate erreicht werden können.

Abb. 6 zeigt die Resultate einer Meßreihe von GOLEB und BRODY[3]. Diese haben 1963 die Atomisierung mittels «Sputtering» für die Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt. 0,1 ml Salzlösung wurde auf einer Kathodenoberfläche eingedampft und in der Kathodenlampe zum Verdampfen gebracht. Die Autoren berechneten für die Elemente Magnesium, Calcium, Beryllium und Silicium

[2] B. J. RUSSELL und A. WALSH, *Spectrochim. Acta 10* (1959) 883–5; B. M. GATEHOUSE und A. WALSH, *Spectrochim. Acta 16* (1960) 602–4.

[3] J. A. GOLEB und J. K. BRODY, *Anal. Chim. Acta 28* (1963) 457–66.

Element	Lower limit	Wavelength of line used (Å)	Compound used in absorption tube
Magnesium	Appr. 1 μg	2852.1	Magnesium chloride
Calcium	Appr. 1 μg	4226.7	Calcium chloride
Beryllium	Appr. 1 μg	2348.6	Beryllium chloride
Silicon	Appr. 1 μg	2881.6	Sodium metasilicate

Abb. 6. Absolute Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Metallen aus Lösung durch Atomisierung mittels Hohlkathoden-«Sputtering», nach GOLEB und BRODY [3]

untere absolute Nachweisgrenzen von 1 μg, was, in Anbetracht des Aufwandes, nicht allzu eindrücklich ist.

Flammenlose thermische Atomisierung

Die flammenlose thermische Atomisierung wurde insbesondere von L'VOV[4] bearbeitet. Abb. 7 zeigt seinen Hochtemperaturofen, ein innen mit einer Tantalfolie ausgekleidetes Graphitrohr, durch das der analysierende Lichtstrahl tritt. L'VOV erhielt die besten Resultate mit 100 mm langen Rohren von 3 mm innerem Durchmesser, die er auf 2200 °C aufheizte. Er gibt das Analysengut auf eine Kohleelektrode und dampft eventuell vorhandenes Lösungsmittel ab. Unmittelbar beim Einführen in das Rohr erfolgt Atomisierung durch einen Lichtbogen. Die plötzlich entstehende Atomwolke schwächt das durchtretende Resonanzlicht und diffundiert weg. Das Absorptionssignal steigt deshalb plötzlich steil an, um dann langsamer abzufallen. Nur eine Registrierung über die Zeit gestattet, die maximale Absorption zu messen. Arbeit in Argonatmosphäre verlangsamt die Diffusion und erleichtert die Meßtechnik, verhindert zudem die Bildung refraktärer Oxide.

Das Verfahren wurde von MASSMANN[5] übernommen und modifiziert. Auch er verwendet einen offenen Graphitrohrofen mit Argonspülung, verdampft das Analysengut jedoch lediglich durch die elektrische Widerstandsheizung, die das Rohr in wenigen Sekunden auf 2600 °C bringt. Um die durch die Matrix bedingte Untergrundabsorption zu eliminieren, empfiehlt MASSMANN hauptsächlich für niedrige Wellenlängen die gleichzeitige Messung und Subtraktion des Signals an einer benachbarten Wellenlänge ohne Resonanzabsorption. Dazu benötigt man natürlich ein Spektrophotometer mit zwei photoelektrischen Kanälen.

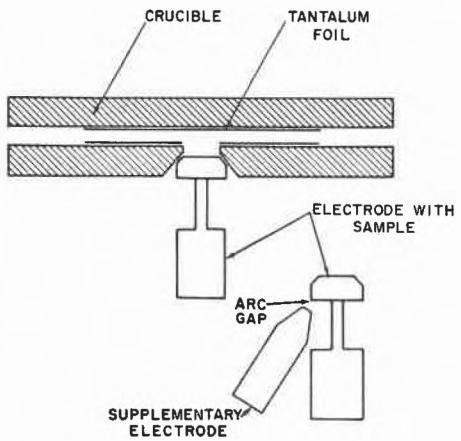


Abb. 7. Hochtemperatur-Graphitofen für die flammenlose thermische Atomisierung, nach L'VOV[4]

	Nachweisempfindlichkeiten nach L'VOV	Nachweisgrenzen nach MASSMANN
Mn	$2 \cdot 10^{-10}$ (4030)	$8 \cdot 10^{-12}$ (2795)
Pb	$1 \cdot 10^{-8}$ (4057)	$1 \cdot 10^{-11}$ (2833)
Tl	$5 \cdot 10^{-10}$ (5350)	$4 \cdot 10^{-11}$ (2768)
Li	$5 \cdot 10^{-11}$ (6707)	
Sr	$2 \cdot 10^{-11}$ (4607)	
Ba	$1 \cdot 10^{-10}$ (5535)	
Mg		$5 \cdot 10^{-13}$ (2852)
Zn		$8 \cdot 10^{-13}$ (2139)
Ag		$8 \cdot 10^{-13}$ (3281)

Abb. 8. Nachweisempfindlichkeiten bzw. Nachweisgrenzen bei der flammenlosen thermischen Atomisierung, in g (absolut) nach L'VOV[4] und MASSMANN[5]

In Abb. 8 sind einige von L'VOV 1961 und von MASSMANN 1968 publizierte Zahlen über Empfindlichkeit bzw. Nachweisgrenzen des Verfahrens reproduziert. Es handelt sich um ganz erstaunlich niedrige Werte. Die Diskrepanz zwischen den beiden Autoren rührt wohl hauptsächlich davon her, daß der erstere aus apparativen Gründen nicht die intensivsten Resonanzlinien benutzen konnte. Waren ihm diese zugänglich, wie beim Lithium, Strontium und Barium, so lassen sich seine Werte ebenfalls sehen. Die besten Nachweisgrenzen gibt MASSMANN für die Elemente Magnesium, Zink und Silber an, nämlich rund 1 Picogramm.

Gemessen an solchen Zahlen ist es erstaunlich, daß sich flammenlose thermische Verdampfungsmethoden noch nicht in der atomaren Absorptionsanalyse eingebürgert haben. Vielleicht ist das durch folgende Nachteile dieser Systeme bedingt:

1. Größere Lösungsvolumen lassen sich nicht analysieren. MASSMANN verwendet z. B. nur 5 bis 200 μl.
2. Das Absorptionssignal ist abhängig von der Matrix des Analysengutes, die nicht mehr als wenige μg betragen soll. 50 μg Kochsalz z. B. täuschen durch «Scattering» bereits ein Absorptionssignal von 0,2 vor.

[4] B.V. L'VOV, *Spectrochim. Acta 17* (1961) 761–70.
[5] H. MASSMANN, *Spectrochim. Acta 23B* (1968) 215–26.

3. Punkt 1 und 2, in Kombination, verunmöglichen eine Anwendung der Methode auf die Spurenanalyse verdünnter komplexer Systeme, wie es biologische Flüssigkeiten sind.
4. Die apparativen Aufwendungen sind beträchtlich und die experimentellen Bedingungen nicht leicht unter Kontrolle zu halten.

«Sampling boat»-Technik

Auf der Suche nach einem ganz einfachen Verdampfungssystem haben KAHN und Mitarbeiter 1968[6] die sogenannte «Sampling boat»-Technik entwickelt. Die Analysenlösung, maximal 1 ml, wird in ein Tantal-Schiffchen pipettiert. Dieses wird gegen die Laminarflamme eines gewöhnlichen Flammenabsorptions-Spektrophotometers zubewegt, wobei das Lösungsmittel verdampft. Ist das Analysengut eingetrocknet, so wird das Boot direkt in die Flamme geschoben. Rasche und praktisch verlustfreie Atomisierung erfolgt und wird mit einem schnellen elektronischen System zeitlich registriert.

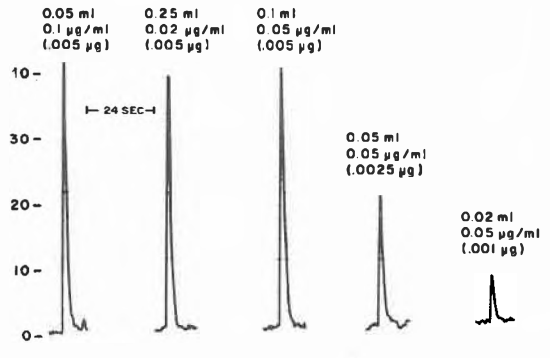


Abb. 9. Silberbestimmungen mit der «Sampling boat»-Technik nach KAHN *et al.*[6]. $\lambda = 3282$ Å, dreifache Ordinatendehnung

Abb. 9 zeigt eine Meßreihe mit Silberlösungen. Ein Signal erstreckt sich über etwa 4 Sekunden. Die drei Meßwerte links zeigen, daß ihre Höhe abhängt von der Absolutmenge des vorgelegten Silbers, nicht von dessen Konzentration in der ursprünglichen Lösung wie bei der Flammenabsorption. Die drei Meßwerte rechts demonstrieren, daß die Höhe der Signale proportional ist zum Silbergehalt der Probe.

Abb. 10 gibt eine Übersicht über die Elemente, die KAHN und Mitarbeiter mit ihrer «Sampling boat»-Technik bisher analytisch bestimmt haben. Die erhaltenen Nachweisgrenzen werden verglichen mit denjenigen der Flammenabsorptionsanalyse. Sie liegen zwischen 5- und 65mal tiefer. Das Verfahren ist noch neu und wenig erprobt. Als Schwierigkeiten wurden beschrieben:

[6] H.L. KAHN *et al.*, *Atomic Absorption Newsletter* 7 (1968) 35–9.

– allzu schnelle Verdampfung sowie Hintergrundabsorptionseffekte bei der Bestimmung von Quecksilber,
– Störungen durch Hintergrundabsorption und Lichtstreuung bei der Analyse von Urin.

Element	Boat	Nebulizer	Improvement
Arsenic	0.02	0.1	5 ×
Bismuth	0.003	0.05	16 ×
Cadmium	0.0001	0.002	20 ×
Lead	0.001	0.03	30 ×
Mercury	0.02	0.5	25 ×
Selenium	0.01	0.1	10 ×
Silver	0.0001	0.005	50 ×
Tellurium	0.01	0.3	30 ×
Thallium	0.001	0.025	25 ×
Zinc	0.00003	0.002	65 ×

Abb. 10. Nachweisgrenzen der «Sampling boat»-Technik in µg/ml, nach KAHN *et al*[6]. Vergleich mit Versprühung in Flamme *(nebulizer)*

Eigene Entwicklungen

a) Bestimmung von Quecksilber

Wir selber sind auf der Suche nach einem flammenlosen Atomisierungsprinzip einen anderen Weg gegangen. Da wir hauptsächlich an der Analyse biologischer Proben interessiert sind, haben wir zum vornherein den Einsatz eines Isolier- bzw. Anreicherungsverfahrens in unsere Untersuchungen einbezogen. Ursprünglich waren diese lediglich auf die Spurenanalyse des Quecksilbers ausgerichtet, da uns dieses Element bei der Analyse biologischer Proben am meisten Schwierigkeiten bereitete.

Zwei Verfahren wurden entwickelt, ein dynamisches und ein statisches[7]. In beiden isolieren wir das in saurer Lösung vorliegende Quecksilber erst durch Amalgamierung an einer Kupferdrahtspirale und setzen es dann im Strahlengang eines Absorptionsspektrometers durch Ohmsche Erwärmung frei.

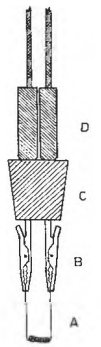


Abb. 11. Drahtspirale mit Halterung für die Amalgamierung von Quecksilber auf Kupfer sowie für die elektrolytische Abscheidung anderer Elemente. *A* = Drahtspirale (Kupfer, Platin, Wolfram), *B* = Krokodilklemmen, *C* = Stopfen, *D* = Bananenstecker

Abb. 11 zeigt die Drahtspirale mit Halterung, die wir verwenden. Die Amalgamierung kann spontan erfolgen oder elektrolytisch gefördert werden. Für die spontane Abscheidung von 100 bis 150 Nanogramm Quecksilber aus 5 oder 10 ml Lösung sind bei guter Rüh-

[7] H. BRANDENBERGER und H. BADER, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1409–15.

rung 2 bis 3 Stunden notwendig. Eine Gleichspannung von 3 Volt verkürzt den Vorgang auf 15 Minuten. Die beladene Kupferspirale wird in eine Absorptionskammer eingesetzt, die sich im Lichtweg des Spektrophotometers befindet.

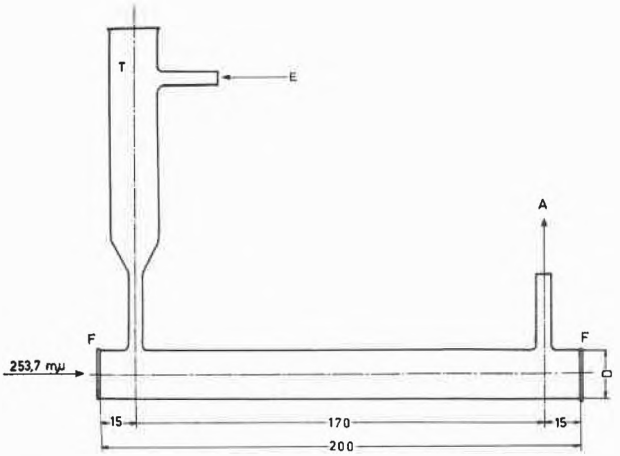


Abb. 12. Absorptionsrohr für die Bestimmung von Quecksilber nach dem dynamischen Verfahren. F = Quarzfenster mit Durchmesser D, T = Trichter zum Einführen der Probedrahtspirale, E = Gaszufuhrrohr, A = Gasabsaugrohr

Abb. 12 illustriert die Absorptionszelle, die wir in unserem ersten, dynamischen Verfahren[8, 9] benutzten: ein Glasrohr mit zwei Quarzfenstern, ein trichterförmiger Ansatz zur Aufnahme der Spirale sowie Ansatzstutzen für den Ein- und Austritt eines Gasstromes. Durch Anlegen einer Spannungsdifferenz an den beiden Drahtenden wird die Kupferspirale zum Glühen gebracht und dabei das Quecksilber fast momentan atomar verdampft. Ein geregelter konstanter Gasstrom zieht die Dampfwolke durch das Absorptionsrohr, während die Schwächung der 2537-Ångström-Quecksilberlinie zeitlich registriert wird. Abb. 13 zeigt vier solche Signale. Es handelt sich um je zwei Doppelbestimmungen von 130 ng Quecksilber bei verschiedenem Durchmesser des Absorptionsrohres, logarithmisch registriert. Die Abszisse repräsentiert die Zeitachse mit Vorschub nach links, die Ordinate die Extinktionsskala. Der spezifische Ausschlag sinkt mit dem Quadrat des Rohrdurchmessers. Verwendet man aber zu enge Rohre, so schwächt man die Lichtintensität des Strahlers. Auch die optimale Einstellung des Gasstromes wird dann schwieriger.

Abb. 14 ist eine Kalibrationskurve für Quecksilbermengen bis 150 Nanogramm. Es handelt sich wiederum um direkt logarithmisch aufgezeichnete Extinktionswerte, die proportional dem Quecksilbergehalt der analysierten Lösung sind. Für geringere Quecksilbermengen greifen wir zu einer zehnfachen Dehnung der Extink-

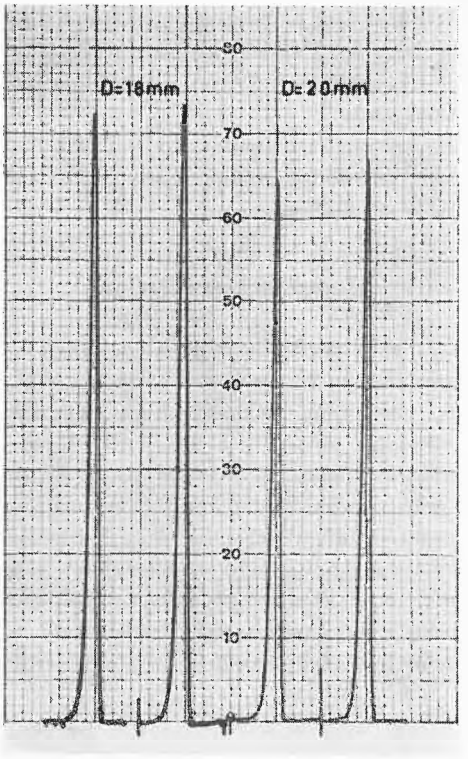


Abb. 13. Doppelbestimmungen von je 130 ng Quecksilber bei verschiedenem Durchmesser D des Absorptionsrohres. λ = 2537 Å, Extinktion logarithmisch registriert ohne Ordinatendehnung, Zeitachse mit Vorschub nach links, Signaldauer etwa 15 sec

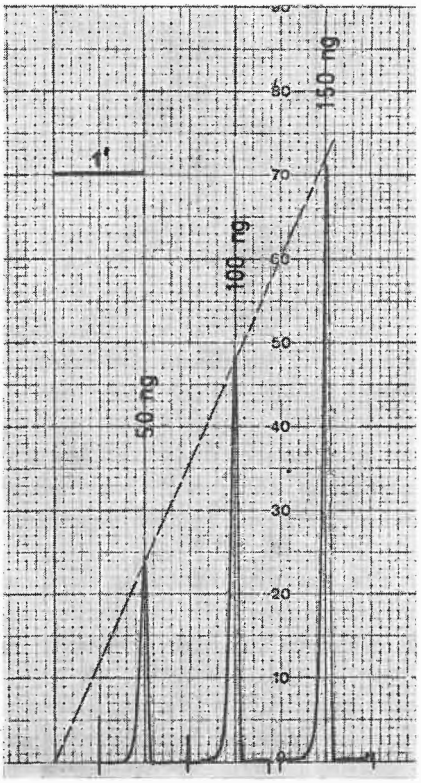


Abb. 14. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Quecksilber aus wässeriger Lösung nach dem dynamischen Verfahren. λ = 2537 Å, Extinktionswerte direkt logarithmisch registriert, Vorschub nach links

[8] H. Brandenberger, *Ann. Biol. Clin. 25* (1967) 1053–62.
[9] H. Brandenberger und H. Bader, *Atomic Absorption Newsletter 6* (1967) 101–3.

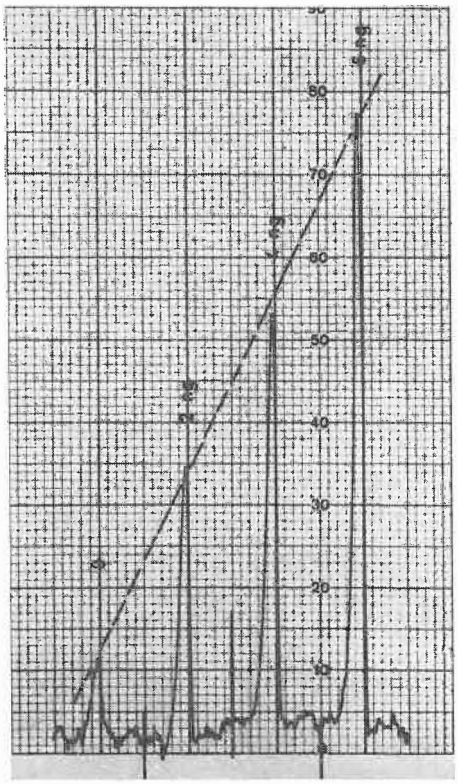


Abb. 15. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Spuren-Quecksilber-Gehalten nach dem dynamischen Verfahren. $\lambda = 2537$ Å, mit zehnfacher Ordinatendehnung linear registriert, Vorschub nach links

tionsskala, wie in Abb. 15 dargestellt. Die Registrierung erfolgt dann linear, und 0,2 ng Quecksilber können noch erfaßt werden.

Eine etwas einfachere Messung des Quecksilberdampfes ist das statische Verfahren[10, 11], das wir etwas später beschrieben haben. Es kann auch ohne Registriermöglichkeit benutzt werden. Abb. 16 zeigt die geschlossene Absorptionszelle, die wir hierzu verwenden, mit kurzem Mittelstutzen zum Einsetzen der beladenen Spirale und Absaugrohr mit Hahn. Der atomare Dampf wird in gleicher Weise erzeugt wie im dynamischen Verfahren,

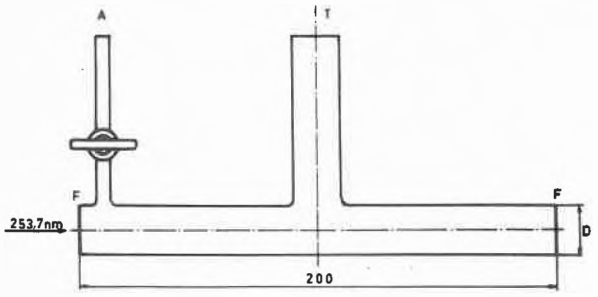


Abb. 16. Absorptionsrohr für die Bestimmung von Quecksilber nach dem statischen Verfahren. F = Quarzfenster mit Durchmesser D, T = Trichter zum Einführen der Probedrahtspirale, A = Absaugrohr

[10] H. Brandenberger und H. Bader, *Atomic Absorption Newsletter* 7 (1968) 53–4.

[11] H. Brandenberger und H. Bader, *Chimia 21* (1967) 597–8.

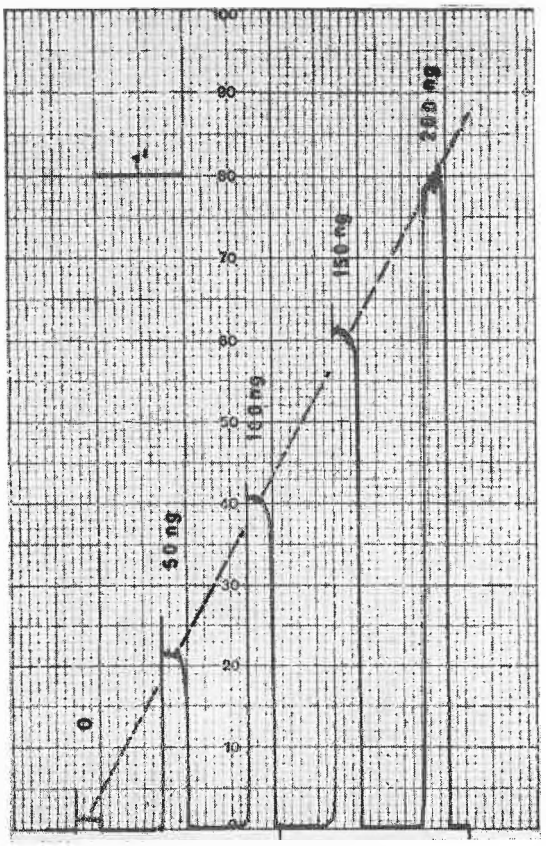


Abb. 17. Kalibrationskurve für die Bestimmung von Quecksilber aus wässeriger Lösung nach dem statischen Verfahren. $\lambda = 2537$ Å, Extinktionswerte direkt logarithmisch registriert, Zeitachse mit Vorschub nach links

aber im Rohr festgehalten, bis seine Konzentration ermittelt worden ist. Dann erst saugt man ihn ab, um eine Kontamination des Gefäßes zu verhindern. Abb. 17 ist eine mit diesem Verfahren ermittelte Kalibrationskurve für Quecksilbermengen bis 200 ng. Man kann hier auch lediglich die Galvanometerausschläge ablesen oder mit einem Digitalanzeigegerät arbeiten.

Die spezifischen Ausschläge von dynamischem und statischem Verfahren halten sich die Waage. Abb. 18 faßt den quantitativen Arbeitsbereich zusammen: 2 ng Quecksilber lassen sich noch mit 3% Fehler, 0,2 ng mit 10% Fehler bestimmen. Der Linearitätsbereich erstreckt sich über drei Zehnerpotenzen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist 10000 mal besser als mit Flammenabsorptionsanalyse.

Die hohe Empfindlichkeit und Einfachheit unseres Verfahrens eröffnen neue Möglichkeiten für die medi-

Skalendehnung	ng Hg für 1% Vollausschlag	Meßbereich in ng Hg	Nachweisgrenze in ng Hg	Reproduzierbarkeit %
ohne	2	2–200	2	±3
10fach	0,1	0,2–10	0,2	±10

Abb. 18. Empfindlichkeit, Meßbereich, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Quecksilberbestimmung ab Probedraht

zinisch-chemische Diagnostik. Seit über einem Jahr setzen wir die Methode erfolgreich ein für die Bestimmung des Quecksilbergehaltes menschlicher Urinproben. Die Amalgamierung kann direkt aus dem Urin erfolgen. Damit wird nicht nur der zeitraubende Aufschluß umgangen, sondern auch die damit oft verbundenen Quecksilberverluste sowie die Gefahr einer Kontaminierung. Normale Urin-Quecksilbergehalte betragen höchstens wenige Nanogramm pro ml. Ab 10 ng pro ml spricht man bereits von einer Intoxikation. Wie leicht kann aber eine solch kleine Quecksilbermenge bei einem Aufschluß eingeschleppt oder verloren werden? Bei der Quecksilberbestimmung in anderen biologischen Materialien, wie Blut oder Organen, ist es deshalb nur noch der Aufschluß des Materials, der uns Sorge bereitet, nicht mehr die Abtrennung und analytische Erfassung des Metalles.

b) Ausdehnung auf weitere Elemente

Nach den guten Erfahrungen mit der flammenlosen atomaren Absorptionsanalyse von Quecksilber haben wir versucht, unser Verfahren auch auf andere Elemente auszudehnen. Es hat sich gezeigt, daß das mit Metallen möglich ist, die sich kathodisch oder anodisch abscheiden lassen und die bei der Ohmschen Erhitzung monoatomar verdampfen, nicht aber mit Elementen, die polyatomare Dämpfe liefern[11].

Das letztere konnten wir demonstrieren am Beispiel von Arsen und Antimon. Beide lassen sich spontan oder elektrolytisch auf Kupfer abscheiden. Auch werden beim Erhitzen der beladenen Spiralen Dampfwolken frei, die das eingestrahlte Licht einer Arsen- bzw. Antimon-Hohlkathodenlampe schwächen. Abb. 19 zeigt das am Beispiel einer Arsenanalyse bei 1937 Ångström. 2,5 und 5 μg Arsen wurden in Lösung vorgelegt und konnten so erfaßt werden, daß man annehmen sollte, die Methode eigne sich für die Bestimmung dieses Elementes. Die Signale sind gut 20 mal so hoch wie bei der Analyse entsprechender Arsenmengen mit Flammenabsorption. Ähnlich verhält sich Antimon.

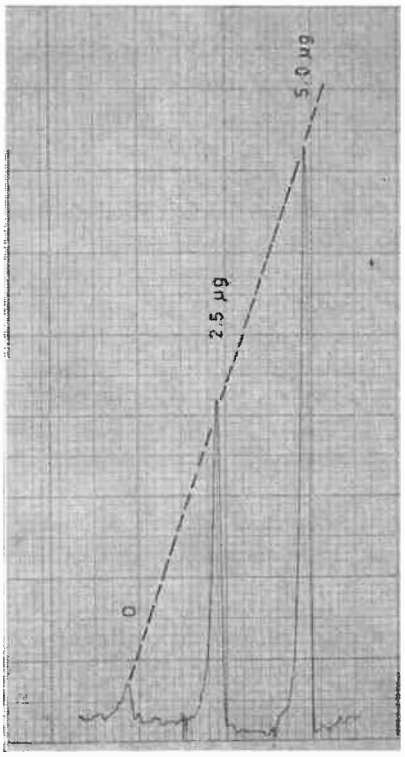


Abb. 19. Versuch zum Nachweis von Arsen durch Abscheidung auf Kupferspirale und Ohmsche Atomisierung. $\lambda = 1937$ Å, dynamisches Meßverfahren, Registrierung linear mit dreifacher Ordinatendehnung, Vorschub nach links

Wir haben jedoch feststellen müssen, daß die Signale für diese beiden Elemente nicht auf einer spezifischen Absorption ihrer Resonanzlinien beruhen, sondern zum großen Teil auf einer unspezifischen Lichtschwächung, verursacht durch Absorption eines breiten Spektralbereiches durch die wahrscheinlich vieratomigen Moleküle und/oder auf «Light scattering» durch die bei der Kondensation entstehende Staubwolke. Eine Bestimmung von Arsen und Antimon mit Hilfe unseres dynamischen Vorgehens ist daher wohl möglich, aber unspezifisch. Die Spezifität der Methode müßte durch entsprechende Vortrennungen erst gesichert werden.

Metalle hingegen, die monoatomar verdampfen, lassen sich mit unserer flammenlosen Atomabsorptionsmethode spezifisch und sehr empfindlich erfassen. Wir haben das bisher zeigen können für die Elemente Cadmium, Zink, Blei, Thallium, Kupfer, Silber, Gold und Platin. Reproduzierbare quantitative Resultate liegen allerdings erst für vier dieser acht Metalle vor, was jedoch mehr eine Frage der Zeit und der apparativen Gegebenheiten ist als ein prinzipielles Problem. Eine größere Zahl weiterer Elemente wurde überhaupt noch nicht getestet.

Die elektrolytische Abscheidung kann sowohl kathodisch als auch anodisch erfolgen. Anodische Abscheidung eignet sich besonders für Blei. Da für die Verdampfung durchwegs höhere Temperaturen notwendig sind als beim Quecksilber, muß die Kupferspirale einem Platin- oder Wolframdraht Platz machen. Beim Atomisieren kann diese Spirale nicht mehr außerhalb des Strahlenganges liegen. Sie muß vielmehr direkt in diesen eingeführt werden. Der atomare Dampf bildet sich beim Erhitzen fast augenblicklich und diffundiert auch rasch aus dem Lichtweg heraus oder kondensiert. Die Signale müssen daher mit einem möglichst schnellen Anzeigesystem zeitlich registriert werden. Unser Atomabsorptions-Spektrophotometer, ein Perkin-Elmer-Gerät 303, gestattet, mit einer Zeitkonstante von 0,2 Sekunden zu arbeiten. Die Registrierung erfolgt mit einem Schreiber, der 0,3 Sekunden für den Vollausschlag benötigt. Ein noch schnelleres Anzeigesystem wäre jedoch erwünscht und soll auch noch getestet werden.

Abb. 20 zeigt eine Reihe von Kupferbestimmungen mit dem 0,3-Sekunden-Anzeigesystem. Die Abszisse ist Zeitachse mit Vorschub nach rechts. Die Absorptionssignale sind ohne Ordinatendehnung linear aufgetragen, müssen also noch logarithmiert werden. Die Nachweisempfind-

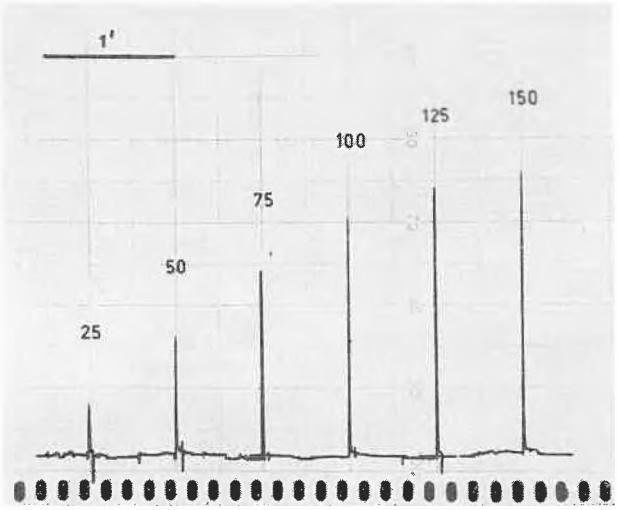


Abb. 20. Kupferbestimmungen aus wässeriger Lösung. Zahlen = ng Cu. Wolframprobedraht. Atomisierung in Quarzzelle bei 0,1 mm Hg. Registrierung der Absorption bei 3247 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear und ohne Ordinatendehnung, Zeitachse mit Vorschub nach rechts

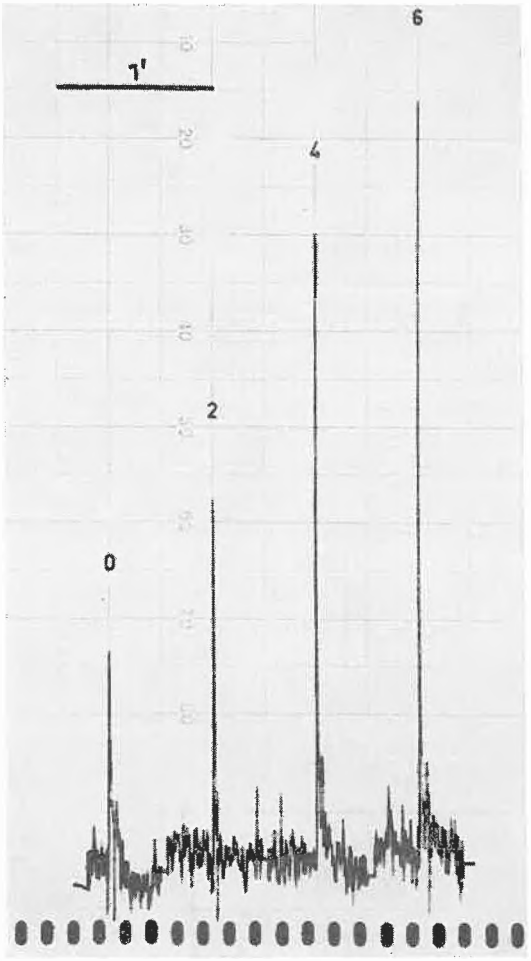


Abb. 21. Kupferbestimmungen aus wässeriger Lösung. Zahlen = ng Cu. Wolframprobedraht. Atomisierung in Quarzzelle bei 0,1 mm Hg. Registrierung der Absorption bei 3247 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear mit zehnfacher Ordinatendehnung, Vorschub nach rechts. Man beachte den hohen Blindwert und die Tatsache, daß das höchste Signal nicht mehr voll ausgeschrieben werden konnte

lichkeit dieses Systems liegt bei 3 ng. Die Stabilität der Grundlinie erlaubt jedoch eine beträchtliche Dehnung der Absorptionsskala. Abb. 21 zeigt eine Aufnahme mit zehnfacher Ordinatendehnung. Ihr kommt eine Nachweisempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-10}$ g zu. Signalhöhe und Konzentration stehen bei diesen Bedingungen in linearer Beziehung. Bei hohen Signalen ist das allerdings nicht ganz erfüllt, weil unser Anzeigesystem zu langsam arbeitet.

Eine Verzögerung der Kondensation könnte die Forderung nach einem Verstärker- und Anzeigesystem mit kleinerer Zeitkonstante überflüssig machen. Vakuum allein führt nicht zum Ziel. Im Gegenteil, infolge Erhöhung der freien Weglänge wird die Diffusion erleichtert. Neuerdings arbeiten wir in Argonatmosphäre. Dadurch läßt sich die Diffusion der freigesetzten Metallatome von der heißen Drahtspirale weg in den kälteren Teil des Absorptionsrohres verzögern; die Kondensation erfolgt langsamer. Dieser Wechsel von 0,1 mm Restluftdruck zu 760 mm Argon hat gegenüber den gezeigten Kupferbestimmungen eine Empfindlichkeitssteigerung von rund einer Zehnerpotenz mit sich gebracht. Durch Verwendung heißer Absorptionszellen sollte es möglich werden, bedeutend langsamer abklingende oder sogar stehende Signale zu erzeugen. Das ist, neben dem Einsatz schneller registrierender Systeme (Lichtpunktschreiber, integrierende Voltmeter), ein zweiter Entwicklungsweg, den wir gegenwärtig beschreiten.

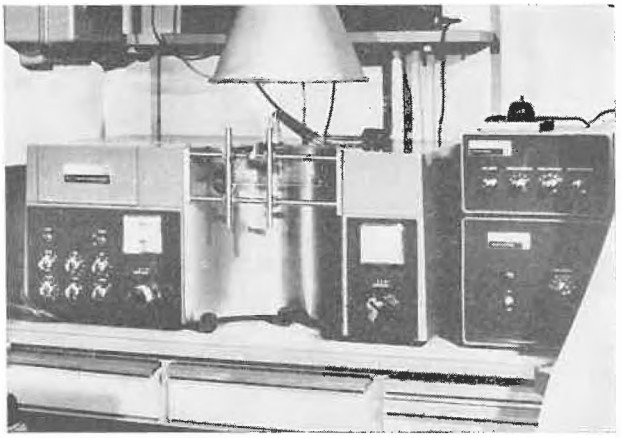


Abb. 22. Atomabsorptions-Spektrophotometer ohne Brenner, mit Absorptionsrohr im Strahlengang. Die Halterung des Rohres erfolgt über die Schienen der herausgenommenen Schutzscheibe des Instrumentes

Abb. 22 zeigt unser Atomabsorptionsgerät mit dem Absorptionsrohr anstelle des Brenners. Es handelt sich hier um das Rohr, welches sich für Quecksilberbestimmungen eignet. Für die übrigen Elemente verwenden wir kleinere Zellen. Abb. 23 zeigt eine Nahaufnahme. Auch diese kürzere Absorptionskammer ist sicherlich noch nicht optimal geformt und wird verbessert werden können. Die Probespirale, der «Sample wire», ist aus Wolfram oder Platin. Ersteres verwenden wir für die

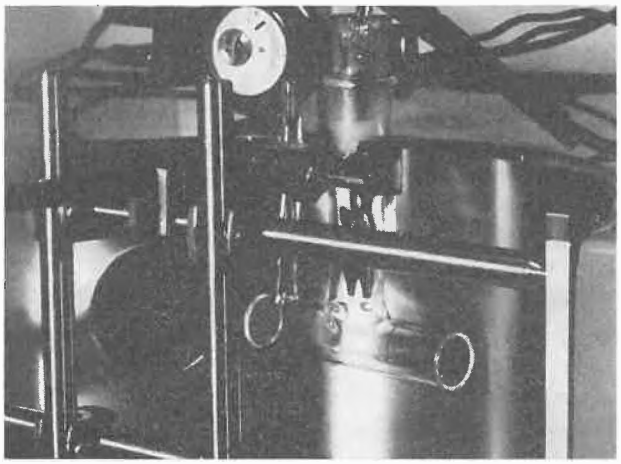


Abb. 23. Nahaufnahme eines Absorptionsrohres mit Probedrahtspirale im Strahlengang des Spektrophotometers

Analyse sehr hoch siedender Metalle, wie Kupfer, Silber, Gold und Platin; letzteres für die Erfassung der etwas leichter verdampfbaren Elemente Cadmium, Zink, Blei und Thallium.

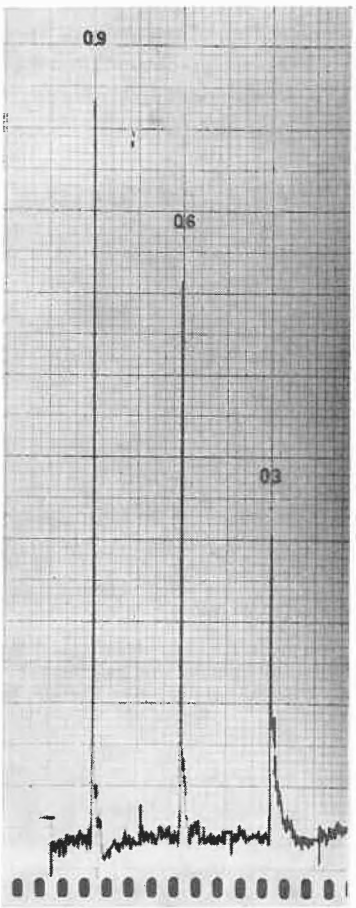


Abb. 24. Cadmiumbestimmungen aus wässeriger Lösung mittels der «Free sample wire»-Technik (ohne Absorptionsrohr). Zahlen = ng Cd. Platin-Probedraht-Spirale. Registrierung der Absorption bei 2288 Å mit 0,3 sec. Anzeigesystem linear mit zehnfacher Ordinatendehnung, Vorschub nach rechts

c) «Free sample wire»-Technik

Wir haben nun auch geprüft, ob für die Atomisierung der auf Platin abgeschiedenen Metalle ein Absorptionsrohr, d.h. ein geschlossenes System, überhaupt notwendig sei. Das ist nicht der Fall. Abb. 24 zeigt, daß sich auch ab freier Spirale Cadmium erfassen und bestimmen läßt. Die Registrierungen erfolgten hier linear mit zehnfacher Ordinatendehnung. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei $3 \cdot 10^{-11}$ g.

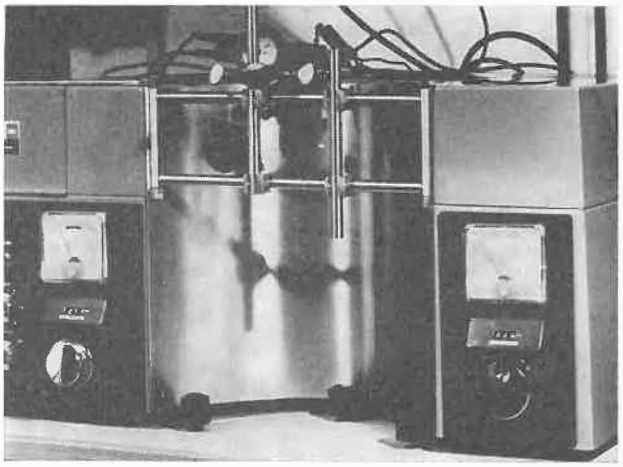


Abb. 25. «Free sample wire»-Technik. Verdampfung ab freier Platindrahtspirale im Strahlengang des Spektrophotometers

Abb. 25 demonstriert die Einfachheit dieses Atomisierungssystems, das wir in Analogie zur «Sample boat»-Technik die «Free sample wire»-Technik nennen wollen.

Die Atomisierung im verschlossenen Absorptionsgefäß, die «Enclosed sample wire»-Technik, hat den Vorteil, daß sie beeinflußt und geleitet werden kann, sei es durch Temperaturerhöhung, Anlegung eines geeigneten Druckes, Verwendung eines geeigneten Füllgases, wie z.B. Argon, Wechsel des Spiralmaterials. Viele Möglichkeiten zur Verbesserung der Methode sind hier noch nicht ausgeschöpft und warten der Bearbeitung.

Die «Free sample wire»-Technik hat demgegenüber den Vorteil der Einfachheit und Billigkeit. Auch sie kann sicher noch perfektioniert werden durch Verwendung schneller anzeigender Systeme oder durch Verbesserung der Spiralgeometrie. Sie wird uns aber nie ein langsamer abklingendes oder sogar stehendes Signal liefern, wie das mit der «Enclosed sample wire»-Technik vielleicht einmal möglich sein wird.

In Abb. 26 sind für vier Elemente die bisher erreichten Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen zusammengestellt. Die Absolutwerte sind eher besser als für die «Sample boat»-Technik, jedoch rund eine Zehnerpotenz schlechter als die Hochtemperaturofen-Resultate von MASSMANN. Wir dürfen jedoch nicht vergessen, daß wir diese Absolutmengen in einem bedeutend größeren Lösungsvolumen erfassen können, so daß die mit unserem Verfahren bestimmbaren Lösungskonzentrationen doch

Element	Cd	Zn	Cu	Ag
Sample wire	Pt	Pt	W	W
Atomisation	free		enclosed argon	
Wavelength in Å	2288	2138	3247	3281
Sensitivity in ng per 1% full scale	0.1	1.0	1.0	0.5
Detection limit with scale exp.				
– absolute in picogram (10^{-12}g)	30	300	200	50
– relative in picogram per ml for a 10 ml sample	3	30	20	5

Abb. 26. Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen bei der analytischen Bestimmung von Cadmium und Zink nach der «Free sample wire»-Technik und von Kupfer und Silber nach der «Enclosed sample wire»-Technik in Argonatmosphäre

wesentlich geringer sein dürften. Sie liegen in der Größenordnung von 10^{-2} p.p.b., für Cadmium und Silber sogar 10^{-3} p.p.b. Gegenüber der Flammenabsorptionsanalyse erhalten wir Empfindlichkeitssteigerungen von zwei bis vier Zehnerpotenzen, und das ist doch recht bemerkenswert.

Schlußbemerkungen

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß wir durch Übergang von der Flammenabsorptionsanalyse zur flammenlosen atomaren Absorption Empfindlichkeitssteigerungen von mehreren Zehnerpotenzen erreichen können. Wir kommen damit in ein Gebiet der Spurenanalytik, in dem nicht mehr die Empfindlichkeit der Methode oder das eingesetzte Instrument begrenzend wirkt, sondern, wie z.B. in der Fluoreszenzanalyse, die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Arbeitsgefässe.

Als flammenlose Atomisierungsverfahren erscheinen besonders interessant

- die Hohlkathodentechnik von WALSH für Feststoffe, insbesondere Metalle,
- die Hochtemperaturofen-Verdampfung nach L'VOV für sehr kleine Flüssigkeitsvolumen,
- die offene «Sample boat»-Technik von KAHN für Lösungen mit einfacher Matrix, und
- für verdünnte Lösungen oder Lösungen mit komplizierterer Matrix, wie z.B. biologische Flüssigkeiten, unsere «Enclosed sample wire»- oder unsere «Free sample wire»-Atomisierung.

Mit der Einführung flammenloser Atomisierungsverfahren hat sich die noch neue Technik der atomaren Absorptionsanalyse sicherlich in die vorderste Reihe der Spurenmethoden emporgearbeitet.

Zu Fragen der Polarität
Die Methode der Linearkombination der Wechselwirkungskräfte (LKWW)*

Von E. sz. KOVÁTS

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne

Summary

It is proposed that an organic molecule can be characterised by a «property vector» of the following form:

$$\boldsymbol{E} = \left(\mathrm{D}\ \ \mathrm{P}\ \begin{matrix}\mathrm{H}_a & \mathrm{E}_a & \mathrm{L}_a \\ \mathrm{H}_d & \mathrm{E}_d & \mathrm{L}_d\end{matrix}\right) [\sqrt{\text{energy/mole}}] \qquad (1)$$

The terms of this vector show the ability of the molecule to attract other organic molecules: D: by dispersion forces and P: by the inhomogeneity of its electrical field. The remaining terms symbolise properties in which forces between two molecules exist only if one of them is an acceptor, the other a donor: H_a/H_d: interaction by displacement of a nucleus of the donor towards the acceptor («hydrogen bridge»), E_a/E_d: by displacement of «one» electron in one molecule towards the other («charge transfer») and L_a/L_d: Lewis acid-base type interaction.

All terms beside D should be small and in any case not greatly exceed the magnitude of $\sqrt{RT}$. In this case a linear combination of the interaction forces (LCIF) is admissible as approximation to calculate the resulting force as shown by the equations (2), (3), (4) and (5). Note that P is defined to represent an additional effect to *D* furthermore H, E and L represent additional effects over D + P.

Existing polarity scales are discussed in the light of the method of LCIF in a qualitative manner.

Die heute noch vorherrschende dualistische Aufteilung der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte ist von zwei Arbeiten geprägt worden: im Jahre 1921 zeigte DEBYE[1], daß zwischen elektrisch ungeladenen «polaren» Molekeln, d.h. zwischen Molekeln mit permanent-inhomogenem elektrischem Feld, Kräfte auftreten; neun Jahre später fanden EISENSCHNITZ und LONDON[2] die Erklärung dafür, daß auch «apolare» Partikeln einander durch momentane Fluktuation ihrer elektrischen Felder anzuziehen vermögen. Organische Molekeln werden dabei vor allem durch Dispersionskräfte (London-Kräfte) zusammengehalten, der Debye-Anteil bewirkt meistens nur eine relativ kleine, zusätzliche Wechselwirkung, deren Energie in der Größenordnung der thermischen Energie kT bleibt. Die Wirkung der Dispersionskräfte hängt nicht von einer spezifischen Orientierung

* Vorgetragen anläßlich des VI. Symposium über Gas-Chromatographie in Berlin, Mai 1968, organisiert durch die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

[1] P. DEBYE, *Physik. Z. 22* (1921) 302.

[2] R. EISENSCHNITZ und F. LONDON, *Z. physik. Chem. B 11* (1930) 222; *Trans. Faraday Soc. 33* (1937) 8.

der Molekeln ab, und somit wird in Flüssigkeiten durch die thermische Energie eine freie Rotation bewirkt. MARTIN[3] erkannte, daß in einem solchen System eine Additivität der beiden Kräfteanteile zu erwarten ist: Der Dispersionsanteil und der zusätzliche «polare» Anteil geben zusammen additiv die zwischen den Molekeln auftretende Kraft. Definiert man diesen zusätzlichen Kräfteanteil als Polaritätsmaß, dann erlaubt dieses einfache Modell, die «Polarität» einer Molekel zu messen, falls es gelingt, die beiden Anteile durch geeignete Meßanordnung gesondert zu erfassen.

In den folgenden Jahren hat es sich jedoch gezeigt, daß die London-und-Debye-Kräfte allein zur Erklärung von zwischenmolekularen Anziehungskräften nicht ausreichen. Die durch spezifische Molekeleigenschaften hervorgerufenen äußerst schwachen chemischen Bindungen zwischen Molekeln müssen ebenfalls zu den Wechselwirkungskräften gezählt werden, wenn die Bindungsenergie in der Größenordnung von kT bleibt. Diese zusätzlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten werden für diese Arbeit vorteilhaft in folgende drei Gruppen eingeteilt[4]:

1. Wechselwirkung, bedingt durch die Verschiebung eines geeigneten Kernes der einen Molekel (Donator) gegen eine elektronenreiche Gegend (meistens ein einsames Elektronenpaar) der anderen Molekel (Akzeptor)*.
2. Ladungstransfer: Wechselwirkung, bedingt durch die Verschiebung «eines» Elektrons der einen Molekel (Elektronendonator) gegen die andere elektronenaffine Molekel (Elektronenakzeptor).
3. Lewis-Salze: Überlappung eines mit zwei Elektronen besetzten Orbits der einen Molekel (Base, Donator) mit einem leeren Orbit des Akzeptors (Säure).

Diese Wechselwirkungsterme werden im allgemeinen in die Polarität der Molekel miteinbezogen. Es erscheint jedoch wenig sinnvoll, Terme, die neben der Polarität für die Wechselwirkung verantwortlich sind und von dieser unabhängig wirken, wieder zur Polarität zu rechnen, auch wenn sie immer zusätzliche Eigenschaften polarer Molekeln darstellen. Das eingangs erwähnte Modell zur Aufteilung der Wechselwirkungskräfte kann jedoch logisch erweitert werden: Die Molekeln (elektrisch neutral) werden durch Dispersionskräfte plus «polare» Kräfte angezogen, zusätzlich zu beiden können jedoch die unter 1 bis 3 aufgezählten Wechselwirkungskräfte auftreten.

Die Messung der Polarität wird auf diese Weise auf die Messung eines spezifischen Wechselwirkungstermes zurückgeführt, wobei durch eine einzelne Messung meistens nur die Summe aller Terme erfaßt werden kann. Diese Summe muß dann durch geeignete Methoden unterteilt werden, wobei das benützte Modell für die Unterteilung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Im Rahmen unseres Modells ist eine Molekel durch folgende Zahlenreihe charakterisiert, deren Gesamtheit wir Eigenschaftsvektor nennen wollen:

$$\begin{pmatrix} D & P & H_a & E_a & L_a \\ & & H_d & E_d & L_d \end{pmatrix} \equiv \boldsymbol{E}, \qquad (1)$$

wobei die einzelnen Zahlen die Fähigkeit der Molekel angeben sollen, eine spezifische Wechselwirkung einzugehen (D: Dispersionskraft; P: Polarität; H_a und H_d: Akzeptor- und Donatorfähigkeit für Wasserstoffbrücken*; E_a und E_d: Elektronentransferfähigkeit und L_a und L_d: Lewis-Salzbildungsfähigkeit). Beharrt man nun auf der eingangs beschriebenen dualistischen Aufteilung und korrigiert man die gemessene Wechselwirkungssumme nur um den Term D, so wird eine Linearkombination aller übrigen Terme als «zusätzliches Wechselwirkungsmaß» erhalten. Solche Summen stellen die meisten heute eingeführten Polaritätsmaße dar: Die angegebene *eine* Zahl charakterisiert die zusätzliche Wechselwirkungsfähigkeit der Molekel gegen eine spezifische andere Molekel, da bei der Messung von Wechselwirkungskräften sowohl das Meßinstrument als auch die zu charakterisierende Substanz ein Ensemble von Molekeln ist. Offensichtlich hängt die gemessene eine Zahl ebenfalls von der spezifischen Wechselwirkungsfähigkeit der als Meßinstrument benützten Substanz ab, d.h. es ist kaum zu erwarten, daß diese Zahl auch die Wechselwirkungskraft gegen andere Molekeln zu berechnen erlaubt.

Es ist üblich, besonders für die Wechselwirkungsterme H, E und L, sich vorzustellen, daß der Ort der Wechselwirkung auf einen spezifischen Teil der Molekel konzentriert ist. Diese Vorstellung kann verallgemeinert werden, indem man annimmt, daß alle Wechselwirkungen außer D durch «*Haftzonen*»[5,6] hervorgerufen werden, die über der Oberfläche der Molekel wie Inseln verteilt sind. Dabei kann eine Haftzone durch Polarität allein wirken, kann aber auch mehrere Hafteigenschaften gleichzeitig aufweisen, z.B. ein einsames Elektronenpaar wird durch seine permanente Polarität P eine Kraft bewirken, aber gleichzeitig als Protonenakzeptor (H_a) und Lewis-Base (L_d) dienen.

Aus dieser einleitenden Diskussion folgt, daß sich für die Berechnung der Wechselwirkungskräfte zwei Wege eröffnen:

a) Aufgrund der chemischen Struktur werden die Haftzonen der beiden in Wechselwirkung tretenden Molekeln aufgesucht. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung jeder Haftzone der einen Molekel mit jeder

* Ist dieser Kern ein Proton, so spricht man von Wasserstoffbrücke, Protonendonator und Protonenakzeptor.

[3] A.J.P.MARTIN, *Biochemical Society, Symposia, Cambridge 1949*, Vol. 3, S. 4.

[4] Vgl. dazu: J.O.HIRSCHFELDER, CH.F.CURTISS und R.B.BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J.Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

* Im folgenden soll «Wasserstoffbrücke» als Sammelbegriff für die unter 1 beschriebene Wechselwirkung dienen.

[5] A.WEHRLI, Diss. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1959; A.WEHRLI und E.SZ.KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2709.

[6] H.K.SCHAUER und R.BULRISCH, *Z. Naturforsch. 10b* (1955) 683, *13b* (1958) 328; *Naturwiss. 43* (1956) 34.

Haftzone der anderen Molekel einen unabhängigen Anteil gibt, und unter der Annahme der Additivität kann die Gesamtkraft leicht errechnet werden. Die von WEHRLI[5] tabellarisch zusammengestellten Inkremente für die Wechselwirkung einer größeren Anzahl Haftzonen mit der Äther-Haftzone des Polyäthylenglykols erlaubt eine erstaunlich gute Voraussage der zusätzlichen Wechselwirkungsenergie. Der Effekt der sterischen Hinderung konnte dabei auch additiv als negativer Beitrag in Rechnung gesetzt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, daß jede chemische Eigenschaft einer Molekel als Haftzone definiert werden muß (z.B. die Haftzonen «Sechsring», «Benzol», «Alkohol» usw.), wodurch die Rechnungen etwas umständlich werden, und daß eine anschauliche Charakterisierung einer *mittleren* Wechselwirkungsfähigkeit der Molekel schwierig ist. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Beiträge aus der chemischen Struktur selbst berechnet werden können.

b) Aus den Messungen werden für jede Substanz die acht Koeffizienten des Eigenschaftsvektors, wie unter (1) angeführt, gesucht. Diese charakterisieren die spezifischen Fähigkeiten einer Substanz, Wechselwirkungen einzugehen. Will man für die Summe aller Wechselwirkungen den einfachsten linearen Ansatz suchen, so ist zunächst der grundsätzliche Unterschied zwischen D (Dispersionskräfte) und P (permanente Polarität) einerseits und H (Wasserstoffbrücke), E (Elektronentransfer) und L (Lewis-Salze) andererseits zu beachten: Die Intensität von D und P kann durch je eine Zahl charakterisiert werden, dagegen sind für die Angabe von H, E und L zwei Zahlen nötig, wobei die eine die Donatorfähigkeit, die andere die Akzeptorfähigkeit der Molekel angibt. Ein Akzeptor kann nur mit einem Donator in Wechselwirkung treten. Selbstverständlich kann die gleiche Molekel beide Eigenschaften aufweisen, man denke an die Protonen-Donator-Akzeptor-Fähigkeit eines Alkohols.

Der lineare Ansatz nullter Näherung für die Wechselwirkungskraft zwischen den Molekeln 1 und 2 ist somit gegeben durch

$$E_{WW} = \mathrm{D}_1\mathrm{D}_2 + \mathrm{P}_1\mathrm{P}_2 + (\mathrm{H}_{a,1}\mathrm{H}_{d,2} + \mathrm{H}_{d,1}\mathrm{H}_{a,2}) + (\mathrm{E}_{a,1}\mathrm{E}_{d,2} + \mathrm{E}_{d,1}\mathrm{E}_{a,2}) + (\mathrm{L}_{a,1}\mathrm{L}_{d,2} + \mathrm{L}_{d,1}\mathrm{L}_{a,2}), \quad (2)$$

wobei gemischte Terme wie z.B. $\mathrm{D}_1\mathrm{P}_2 + \mathrm{D}_2\mathrm{P}_1$* vernachlässigt wurden. Der Effekt der sterischen Hinderung ist in den Zahlen D, P, H, E und L inbegriffen. Eine äquivalente, jedoch etwas übersichtlichere Schreibweise der Gleichung (2) mit Hilfe von Determinanten ist:

$$E_{WW} = \begin{vmatrix} \mathrm{D}_1 & 0 \\ 0 & \mathrm{D}_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \mathrm{P}_1 & 0 \\ 0 & \mathrm{P}_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \mathrm{H}_{a,1} - \mathrm{H}_{a,2} \\ \mathrm{H}_{d,1} \quad \mathrm{H}_{d,2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \mathrm{E}_{a,1} - \mathrm{E}_{a,2} \\ \mathrm{E}_{d,1} \quad \mathrm{E}_{d,2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \mathrm{L}_{a,1} - \mathrm{L}_{a,2} \\ \mathrm{L}_{d,1} \quad \mathrm{L}_{d,2} \end{vmatrix}. \quad (3)$$

* Entspricht der unter 1 β) angeführten Wechselwirkung (vgl. S. 462).

Akzeptiert man diese spezifische Art der Multiplikation der einzelnen Terme als Definition der Multiplikation der Eigenschaftsvektoren, so kann (3) wie folgt symbolisiert werden:

$$E_{WW} = \boldsymbol{E}_1 \boldsymbol{E}_2. \quad (4)$$

Die Verdampfungsenthalpie der reinen Substanz 1 ist dann gegeben durch:

$$\mathrm{H}_{V,1} = \boldsymbol{E}_1^2. \quad (5)$$

Die am Schluß dieser Arbeit diskutierte Methode von ROHRSCHNEIDER[8] zur Berechnung der Wechselwirkungskräfte ist eine Variante der in Gleichung (4) zusammengefaßten Methode der LKWW, mit dem Unterschied, daß die fünf Koeffizienten von ROHRSCHNEIDER rein empirische, physikalisch schwer zu deutende Größen darstellen.

Wechselwirkungskräfte werden in binären Gemischen gemessen, wobei die eine Substanz willkürlich als Meßinstrument definiert wird. Von diesem Gesichtspunkt aus kann man sich die Messung wie folgt vorstellen:

Ein Punktmolekel wird als Meßinstrument über die Oberfläche der zu charakterisierenden Molekel vorbeigeführt. Die als Meßinstrument benützte Molekel wird durch Dispersionskräfte angezogen. Es kann jedoch Zonen geben, über welche zusätzliche Kräfte wirken. Übersteigt die zusätzliche Kraft die Größenordnung von kT bei der Temperatur T des Experiments nicht, so wird die Umlaufbewegung des Meßinstrumentes nicht wesentlich gestört, d.h. das Instrument wird nicht an einer «Haftzone» gebunden, was einer chemischen Bindung entspräche. Diese durch thermische Energie bewirkte freie Bewegung wird das Meßinstrument nach Abtasten aller Positionen über der Molekel eine resultierende Anziehungskraft anzeigen, die sich in guter Näherung *additiv* aus den Dispersionskräften und aus der zusätzlichen Anziehung durch die Haftzonen, z.B. *A* und *B*, zusammensetzt. Dabei ist angenommen worden, daß sich über den Haftzonen der Anteil der Dispersionskräfte nicht ändert. Die Form des Oberflächenpotentials ist jedoch eine Funktion der Eigenschaften der als Meßinstrument benützten Molekel. Diese kann ihrerseits auch mehrere Haftzonen aufweisen, z.B. *C* und *D*. Offensichtlich können die Rollen: Meßmolekel und zu charakterisierende Molekel, vertauscht werden. Die resultierende zusätzliche Kraft zwischen den beiden Molekeln ist dann gegeben durch Zusammenzählen der Wirkungen der Haftzonen *A*–*C*, *A*–*D*, *B*–*C* und *B*–*D**.

Aus dieser Diskussion folgt folgendes Modell der Wechselwirkungen in binären Gemischen[5].

* Vgl. dazu [7].

[7] G.J. PIEROTTI, C.H. DEAL, E.L. DERR und P.E. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2989.

[8] P. CHOVIN und J. LEBBE, *Avant-Edition des Conférences aux Journées d'Etude de Séparation Immédiate, Paris 1961*, S. 30.

a) Die Substanz und Meßsubstanz bilden «reguläre Lösungen» idealer Lösungsentropie.
b) In einem «apolaren Lösungsmittel» wirken auf die gelösten Molekeln *nur* Dispersionskräfte, und eine apolare Molekel wird in jedem Lösungsmittel *nur* durch solche Kräfte zurückgehalten.
c) In einem nicht-apolaren Lösungsmittel wirken auf die gelösten Molekeln *zusätzliche* kleine Kräfte, die wie folgt eingeteilt werden:
   a) Polarität: Anziehung, bedingt durch die permanente Inhomogeneität der elektrischen Felder der wechselwirkenden Molekeln.
   1 α) Polarität: Anziehung, bedingt durch die permanente Inhomogeneität der elektrischen Felder der wechselwirkenden Molekeln.
   β) Anziehung der polarisierbaren Zonen, in welchen infolge Induktion durch das permanentinhomogene Feld der einen Molekel eine Ladungsverschiebung hervorgerufen wurde.
   2. «Wasserstoffbrücke.»
   3. «Ladungstransfer.»
   4. «Lewis-Salze.»
d) Sterische Effekte, die die unter b) und c 1) bis c 4) angeführten Kräfte beeinflussen (vermindern).

Sind die unter c 1) bis c 4) angeführten Kräfte in der Größenordnung von kT, so ist die unter a) angeführte Bedingung erfüllt.

Wie bereits erwähnt, muß die in Lösungen gemessene Wechselwirkungskraft zunächst in Dispersionsanteil und Rest unterteilt werden. Dazu wäre ein apolares Lösungsmittel mit dem Eigenschaftsvektor

$$\boldsymbol{E}_{ap} = \begin{pmatrix} D & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

nötig. In einem solchen Lösungsmittel könnte der Dispersionsanteil direkt gemessen werden. Solche apolare Substanzen gibt es streng genommen nicht. Man ist deshalb gezwungen, die «apolarste» Substanz auszuwählen und diese als apolaren Standard zu definieren. Unter den organischen Substanzen hat sich die Wahl der Paraffine als der apolarsten Substanzen verschiedentlich bewährt[5, 8, 9, 10], und deshalb wird auch in dieser Arbeit die Definition verwendet: *Geradkettige oder verzweigte Paraffine der Elementarformel* C_nH_{2n+2} *(und nur solche) sind apolare Substanzen.* – Apolare Lösungsmittel sind also reine Paraffinkohlenwasserstoffe oder deren Gemische. Es wird angenommen, daß die Wechselwirkungskraft zwischen einem Paraffin und einer beliebigen Substanz Y durch Gleichung (6) gegeben ist:

$$E_{WW} = \boldsymbol{E}_{Paraffin}\,\boldsymbol{E}_{Y} = D_{Paraffin}\,D_{Y}. \qquad (6)$$

[9] L. Rohrschneider, *Z. Anal. Chem. 170* (1959) 256.
[10] L. Rohrschneider, *J. Chromatogr. 22* (1966) 6.

Im folgenden wird versucht, die heute existierenden Polaritätsmaße mit Hilfe der Methode der LKWW qualitativ zu verstehen. Diese Polaritätsmaße können in drei Gruppen eingeteilt werden: kinetischer, spektroskopischer und gas-chromatographischer Herkunft. Die Polaritätsmaße der ersten zwei Gruppen werden an willkürlich gewählten Beispielen diskutiert, für eine vollständige Übersicht sei auf die unter [11] zitierte Arbeit verwiesen.

1. Kinetische Polaritätsmasse

Reaktionen, bei denen im Durchlaufen des Übergangszustandes Ionenladungen entstehen, werden beschleunigt, wenn das chemische Potential des aktivierten Komplexes durch Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium erniedrigt wird. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k/k_{ap} einer ausgewählten Standardreaktion im apolaren Medium (k_{ap}) und im zu charakterisierenden Medium (oder besser ln k/k_{ap} bei konstanter Temperatur) dient als Maß für die zusätzlichen Wechselwirkungen des aktivierten Komplexes mit dem umgebenden Medium und wurde zur Charakterisierung von dessen Polarität vorgeschlagen. Der aktivierte Komplex weist meistens ein relativ großes Dipolmoment auf, so daß zunächst erwartet werden sollte, daß die hauptsächliche Wechselwirkung durch den Term $P^{\#}\,P_{Medium}$ bewirkt wird. Es ist jedoch zu bedenken, daß Anionen durch Wasserstoffbrücken stark solvatisiert werden, ebenso können sie auch als Basen mit den entsprechenden Haftzonen des Mediums in Wechselwirkung treten. Für die Charakterisierung der Polarität wählt man eine Standardreaktion erster Ordnung, die folgende Forderungen erfüllen soll:

a) die Ausgangsprodukte (A) sind apolar, ihre Wechselwirkungen mit dem Medium sind nur durch Dispersionskräfte gegeben:

$$E_{WW} = D_A\,D_{Medium}. \qquad (7)$$

b) Der aktivierte Komplex ist aus den Ausgangsprodukten zusammengesetzt, ist jedoch durch eine Ladungstrennung ausgezeichnet. Der Anteil der Dispersionskräfte an der Wechselwirkung des Komplexes mit dem Medium bleibt jedoch gleich der Summe der Wechselwirkungskräfte der Ausgangsprodukte:

$$D^{\#}\,D_{Medium} = \sum D_A\,D_{Medium}. \qquad (8)$$

Sind diese drastisch vereinfachenden Annahmen erfüllt, so ist die Energie, die als Polaritätsmaß verwendet wird, gegeben durch

$$\boldsymbol{P}_{kin} = P^{\#}\,P_{Med} + \begin{vmatrix} H_a^{\#} - H_{a,Med} & E_a^{\#} - E_{a,Med} & L_a^{\#} - L_{a,Med} \\ H_d^{\#} \quad H_{d,Med} & E_d^{\#} \quad E_{d,Med} & L_d^{\#} \quad L_{d,Med} \end{vmatrix}. \qquad (9)$$

[11] Chr. Reichardt, *Angew. Chem. 77* (1965) 30.

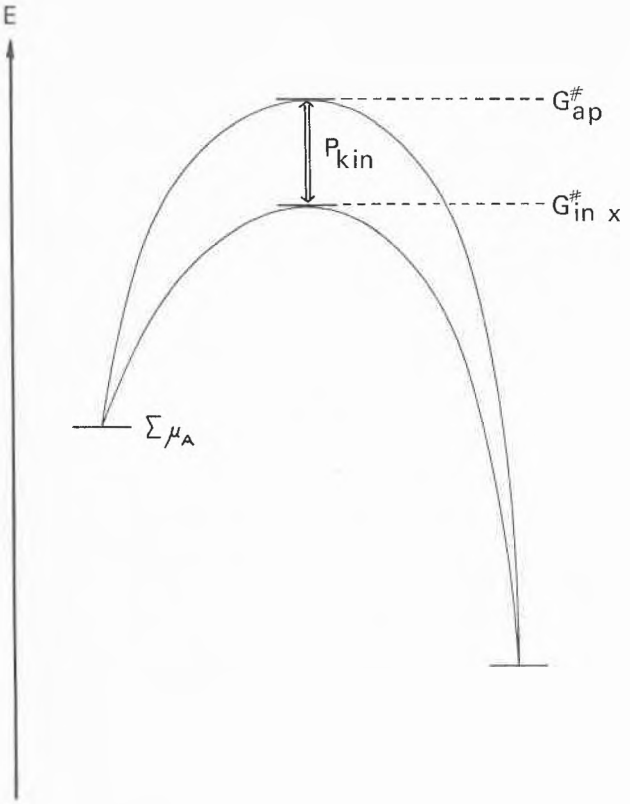


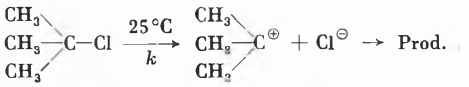
Abb. 1

Diese Größe kann aus experimentellen Daten leicht ermittelt werden, wenn man annimmt, daß die Entropie der Reaktion in den beiden Medien (apolares und zu charakterisierendes Medium) etwa gleich ist, so daß

$$\Delta G^{\#}_{\text{Medium}} - \Delta G^{\#}_{\text{apolar}} \approx \Delta\Delta H \propto P_{\text{kin}}. \qquad (10)$$

Als Beispiele seien erwähnt:

Die Y-Werte von GRÜNWALD *und* WINSTEIN[12]



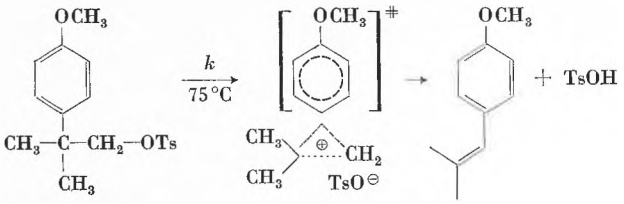
Standard Lösungsmittel: Äthanol-Wasser (k_c).
Temperatur: 25 °C

$$Y = \log k - \log k_0. \qquad (11)$$

Durch die Wahl des stark wechselwirkenden Standardmediums weichen die Y-Werte vom eingangs diskutierten Wechselwirkungsmaß um einen konstanten Betrag ($\Delta Y = \log k_{ap} - \log k_0$) ab. Dies entspricht einer einfachen Lineartransformation.

[12] E. GRÜNWALD und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 846.

Die log k_{ion}-Werte von SMITH, FAINBERG *und* WINSTEIN[13]



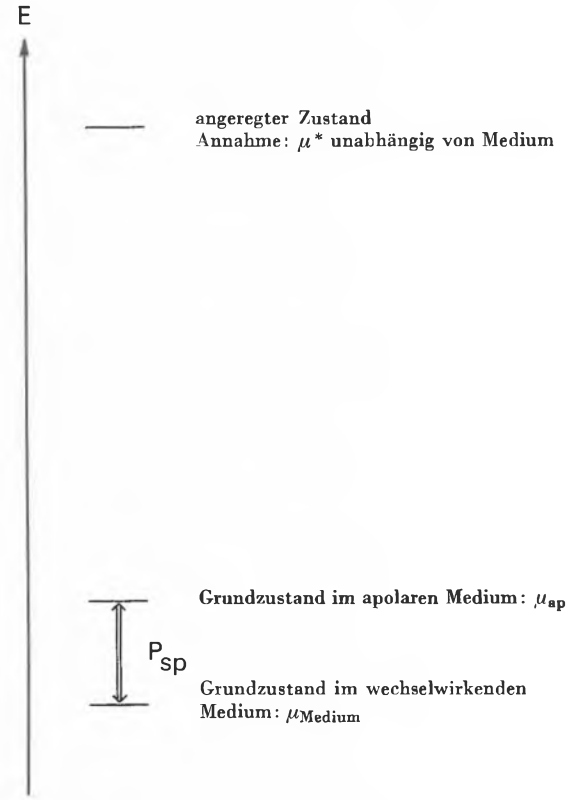
Apolarer Standard: wurde nicht gewählt.
Temperatur: 75 °C.

Der Wert $\log k_{ion}$ als Polaritätsmaß ist verglichen mit P_{kin} ebenfalls um einen konstanten Betrag verschoben ($\log k_{ion} - \log k_{ion,ap}$), wobei jedoch $\log k_{ion,ap}$ nicht bekannt ist.

Ähnliche Überlegungen gelten für die X-Werte von GIELEN und NASIELSKI[14] (Reaktion von Halogenen mit Zinntetraalkylen) und ebenso für die Ω-Werte von BERSON, HAMLET und MÜLLER[15] (Verhältnis von Endo- und Exo-Produkt bei der Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien an Acrylsäuremethylester).

2. Spektroskopische Polaritätsmasse

Solvatochromie werden solche Substanzen in besonders starkem Maße zeigen, bei denen der Grundzustand durch starke Wechselwirkungsfähigkeit ausgezeichnet,



[13] S. G. SMITH, A. H. FAINBERG und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 618.

[14] M. GIELEN und J. NASIELSKI, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 82* (1963) 228.

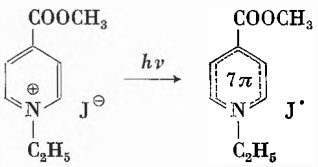
[15] A. BERSON, Z. HAMLET und W. A. MÜLLER, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 297.

während der angeregte Zustand relativ apolar ist. In einem wechselwirkenden Lösungsmittel wird das chemische Potential einer solchen Substanz im Grundzustand erniedrigt, das chemische Potential des angeregten Zustandes ist dagegen von der Wahl des Lösungsmittels nahezu unabhängig. Somit ist die Lage der Absorption, die einem solchen spektralen Übergang zugeordnet ist, in einem wechselwirkenden Medium, verglichen mit der im apolaren Medium, nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung wird als Polaritätsmaß verwendet. Aufgrund ähnlicher Überlegungen wie für die kinetischen Messungen läßt es sich leicht zeigen, daß die so gemessene spektroskopische Polarität die zusätzliche Wechselwirkungsenergie der Molekel im Grundzustand mit dem wechselwirkenden Medium darstellt. Die entsprechende Energie kann aus der Verschiebung der Lage der Absorption gerechnet werden, seine Bedeutung im Rahmen unseres Modells ist:

$$P_{sp} \propto P^G P_{Med} + \begin{vmatrix} H_a^G - H_{a,Med} \\ H_d^G \quad H_{d,Med} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} E_a^G - E_{a,Med} \\ E_d^G \quad E_{d,Med} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_a^G - L_{a,Med} \\ L_d^G \quad L_{d,Med} \end{vmatrix}, \quad (12)$$

wobei die Koeffizienten $P^G \ldots L_d^G$ von der «Polarität» des Grundzustandes abhängen, und für einen gegebenen Standardfarbstoff Konstanten darstellen. Es wird angenommen, daß die Dispersionskräfte zwischen Molekeln im Grundzustand/Medium und Molekeln im angeregten Zustand/Medium gleich groß sind und daß der angeregte Zustand nur durch solche Kräfte mit dem Medium in Wechselwirkung tritt. Als Beispiele seien erwähnt:

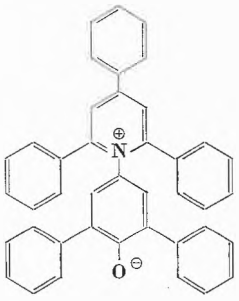
Die Z-Werte von KOSOWER[16]



Z (Isooctan) = 60,1 kann zur Konversion der Z-Werte benützt werden, um ein der oben diskutierten Wechselwirkungssumme entsprechendes Maß zu erhalten. Somit ist Z' (Isooctan) $\equiv 0$ und z. B. Z' (CH_3CN) = 71,3 − 60,1 = 11,2 und Z' (H_2O) = 34,5 kcal mol^{-1}.

Die E_T-Werte von DIMROTH, REICHARDT, SIEPMANN *und* BOHLMANN[17]

Standard-Lösungsmittel wird nicht gewählt.



[16] E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 3253.

[17] K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN, *Liebigs Ann. Chem. 661* (1963) 1.

E_T (Hexan) = 30,9, somit wird E_T' (Hexan) = 0. Als Beispiele seien angeführt:
E_T' (Pyridin) = 9,3, E_T' (CH_3CN) = 15,1 und E_T' (H_2O) = 32,2 kcal mol^{-1}.

3. Gas-chromatographische Polaritätsmasse

Die Polarität von CHOVIN *und* LEBBE[8]: Trägt man die Logarithmen der Retentionsvolumina der n-Paraffine gegen die C-Anzahl z auf, so zeigt diese Darstellung, besonders für die höheren Glieder der Reihe, an jeder stationären Phase eine bemerkenswerte Linearität, d. h.

$$\ln \frac{V_N(P_{z+1})}{V_N(P_z)} = \text{const.} \quad (14)$$

Aus der Beziehung (14) und aus der Beziehung des Netto-Retentionsvolumens V_N mit dem Koeffizienten von HENRY für idealverdünnte Lösungen h:

$$V_N = \frac{m_{SP} RT_K}{h} \quad (15)$$

folgt, daß

$$RT \ln \frac{h(P_z)}{h(P_{z+1})} = \Delta\mu(P_{z+1}) - \Delta\mu(P_z) = \Delta\mu(CH_2) \quad (16)$$

auch eine konstante Größe darstellt. Die so errechnete freie Verdampfungsenthalpie einer «apolaren Methylengruppe» ist um so kleiner, je stärkere Wechselwirkungen die Molekeln der stationären Phase *miteinander* eingehen können. Durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekeln eines Lösungsmittels wird eine Eigenstruktur hervorgerufen. Diese Eigenstruktur wird beim Auflösen einer fremden Molekel gestört, man kann sich vorstellen, daß für diese Molekel im Lösungsmittel ein Loch bereitet werden muß. Die Bildung dieses Loches ist von einem Energieverlust begleitet, der um so höher ist, je strenger die durch Wechselwirkungskräfte bewirkte Eigenstruktur des Lösungsmittels ist. Auf der anderen Seite wird durch die Wechselwirkung Fremdmolekel/stationäre Phase Energie gewonnen. Nimmt man wiederum an, daß die «apolare Methylengruppe» in jeder stationären Phase nur durch Dispersionskräfte zurückgehalten wird, weiterhin, daß diese Dispersionskräfte in jedem Falle die gleiche Größenordnung aufweisen, so ist die Verminderung von $\Delta\mu(CH_2)$ ein Maß für die Zerstörung der Eigenstruktur des Lösungsmittels.

Um dieses «Zerstörungsmaß» zahlenmäßig auszudrücken, wird als apolarer Standard Squalan gewählt (die Struktur des Squalans wird nur durch Dispersionskräfte bewirkt, der gleiche Betrag wird also beim Auflösen der Methylengruppe zurückgewonnen): Polarität $\equiv 0$. Zur Fixierung der Skala wurde als zweites Lösungsmittel $\beta\beta'$-Oxydipropionitril gewählt: Polarität $\equiv 1$. Somit errechnet sich diese Polarität durch einfache Interpolation:

P (CHOVIN und LEBBE) =

$$\frac{\Delta\mu(\mathrm{CH_2\ in\ X}) - \Delta\mu(\mathrm{CH_2\ in\ Squalan})}{\Delta\mu(\mathrm{CH_2\ in\ ODP}) - \Delta\mu(\mathrm{CH_2\ in\ Squalan})}. \qquad (17)$$

Im Rahmen unseres Modells ist also diese Polarität ein Maß für

$$\mathrm{P^2} + \mathrm{H}_a\mathrm{H}_d + \mathrm{E}_a\mathrm{E}_d + \mathrm{L}_a\mathrm{L}_d = \text{zusätzliche Wechselwirkung} \qquad (18)$$

des Lösungsmittels (stationäre Phase) mit sich selbst und sagt aus: Je strenger die innere Struktur eines Lösungsmittels, um so höher seine «Polarität».

Ein ähnliches Polaritätsmaß ist der von HILDEBRAND und SCOTT[18, 19] eingeführte und in letzter Zeit von ROHRSCHNEIDER[20] benutzte «innere Druck» eines Lösungsmittels, der wie folgt definiert ist:

$$\delta^2 = \frac{\text{Verdampfungsenergie}}{\text{Volumeneinheit}}\ (\mathrm{cal\ cm^{-3}}). \qquad (19)$$

Letzterer könnte für flüchtige Substanzen auch als «Zerstörungsmaß der inneren Struktur» dienen und hat eine ähnliche Bedeutung wie das Polaritätsmaß von CHOVIN und LEBBE, ist jedoch für den Term D nicht korrigiert.

Die Polarität von ROHRSCHNEIDER I[9]

Als Standard-Stationäre-Phasen verwendete ROHRSCHNEIDER als erster das Paar Squalan ($P = 0$)/$\beta\beta'$-Oxydipropionitril ($P = 100$). Die Polarität einer stationären Phase wird gefunden, indem das relative Retentionsverhalten des Substanzpaares Butadien-n-Butan in den beiden Standardphasen und in der zu charakterisierenden stationären Phase bestimmt wird

$$RT \ln \frac{V_N(\text{Butadien})}{V_N(\text{Butan})} = RT \ln \frac{h(\text{Butan})}{h(\text{Butadien})} = \Delta\mu'. \qquad (19)$$

Daraus wird wiederum die «Polarität» durch einfache Interpolation errechnet:

P (ROHRSCHNEIDER I) =

$$\frac{\Delta\mu'\ (\text{in X}) - \Delta\mu'\ (\text{in Squalan})}{\Delta\mu'\ (\text{in ODP}) - \Delta\mu'\ (\text{in Squalan})} \cdot 100. \qquad (20)$$

Eine korrekte Analyse dieses Maßes ist schwierig. Nimmt man an, daß für das Butadien der Eigenschaftsvektor wie folgt aussieht:

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} \mathrm{D} & \mathrm{P} & \mathrm{H}_a & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & \mathrm{L}_d \end{pmatrix}, \qquad (21)$$

weiterhin, daß Butan mit der stationären Phase die gleichen Dispersionskräfte wie Butadien aufweist, schließlich, daß Butan die innere Struktur der stationären Phase gleich stört wie das Butadien, so könnte diese Polarität etwa folgende Bedeutung haben (Butadien = B):

P (ROHRSCHNEIDER I) =

$$\mathrm{P_B}\,\mathrm{P_{Medium}} + \mathrm{H}_{a,\mathrm{B}}\,\mathrm{H}_{d,\mathrm{Med}} + \mathrm{L}_{d,\mathrm{B}}\,\mathrm{L}_{a,\mathrm{Med}}. \qquad (22)$$

Das Polaritätsmaß $\Delta I^{\mathrm{Cl,Br}}$ [21]

Der Retentionsindex einer Verbindung Y an einer stationären Phase X ist definiert als

$$I^{\mathrm{X}}(\mathrm{Y}) = 100\,\frac{\log V_N(\mathrm{Y}) - \log V_N(P_z)}{\log V_N(P_{z+1}) - \log V_N(P_z)} + 100\,z. \qquad (23)$$

Kombination von (23) mit (14) und (15) ergibt

$$I^{\mathrm{X}} = 100\,\frac{\Delta\mu(\mathrm{Y}) - \Delta\mu(P_z)}{\Delta\mu(P_{z+1}) - \Delta\mu(P_z)} + 100\,z = 100\,\frac{\Delta\mu(\mathrm{Y}) - \Delta\mu(P_z)}{\Delta\mu(\mathrm{CH_2})} + 100\,z, \qquad (24)$$

d.h. die Indexskala ist einer Energieskala proportional: sie mißt die freie Verdampfungsenthalpie der Substanz Y an dem Maßstab der freien Verdampfungsenthalpie der n-Paraffine.

Es wurde angenommen, daß an einer apolaren stationären Phase nur Dispersionskräfte wirksam sind, so daß

$$I^{\mathrm{ap}}(\mathrm{Y}) = \mathrm{D_Y D_{ap}}. \qquad (25)$$

Aufgrund der weiter oben dargelegten Argumente ist die «freie Verdampfungsenthalpie einer apolaren Methylengruppe» ein Maß für den Dispersionsanteil Methylengruppe/stationäre Phase, vermindert um den Energiebetrag, der für die Zerstörung der Eigenstruktur der stationären Phase aufgewendet werden muß. Im Retentionsindex wird jedoch dieselbe Größe zur Eichung des Retentionsmaßstabes benützt [Divisor der Gleichung (24) bzw. (23)] und deshalb ist die freie Verdampfungsenthalpie, wie sie durch den Index gemessen wird, für diesen Energieverlust korrigiert. Wegen der spezifischen Art der Korrektur wird der Anteil der Dispersionskräfte an *jeder* stationären Phase durch den Index I^{ap} angegeben. Somit kann der Anteil der zusätzlichen Wechselwirkungen leicht errechnet werden und ist gegeben durch:

$$\Delta I^{\mathrm{X}}(\mathrm{Y}) = I^{\mathrm{X}}(\mathrm{Y}) - I^{\mathrm{ap}}(\mathrm{Y}), \qquad (26)$$

d.h. die ΔI-Werte sind ein Maß für die zusätzlichen Wechselwirkungen der Substanz Y mit der stationären

[18] J.H. HILDEBRAND und R.L. SCOTT, *Solubility of Nonelectrolytes* 3rd edition, Reinhold, New York 1960.
[19] J.H. HILDEBRAND und R.L. SCOTT, *Regular Solution*, Prentice-Hall, New Jersey 1962.
[20] L. ROHRSCHNEIDER, *J. Gas Chromatogr. 6* (1958) 5.
[21] E. SZ. KOVÁTS und P.B. WEISZ, *Ber. Bunsen-Ges. 69* (1965) 813.

Phase X. Im Rahmen der Methode der LKWW ist somit die Bedeutung der ΔI -Werte gegeben durch:

$$\Delta I^{X}(Y) = P_Y P_X + \begin{vmatrix} H_{a,X} - H_{a,Y} \\ H_{d,X} \quad H_{d,Y} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} E_{a,X} - E_{a,Y} \\ E_{d,X} \quad E_{d,Y} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{a,X} - L_{a,Y} \\ L_{d,X} \quad L_{d,Y} \end{vmatrix} . \quad (27)$$

Könnte nun eine stationäre Phase gefunden werden, deren Molekel nur durch Inhomogeneität ihres Feldes zusätzliche Wechselwirkungen eingehen können, d.h. mit dem Eigenschaftsvektor

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} D & P & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

so würde der an einer solchen stationären Phase erhaltene ΔI-Wert die Polarität der Substanz allein erfassen. Unter den organischen Substanzen kommen primäre Chloride und Bromide dieser Bindung nahe, zeigen zugleich eine genügende thermische Stabilität, so daß sie als stationäre Phase verwendet werden können. ΔI-Werte an 1-Chlorhexadecan wurden deshalb als Maß für die Polarität vorgeschlagen:

$$\Delta I^{Cl} = I^{C_{16}H_{33}Cl}(Y) - I^{Hexadecan} = P_{C_{16}H_{33}Cl} P_Y . \quad (28)$$

Für den Erfolg obiger Annahme spricht, daß die an 1-Bromhexadecan gemessenen ΔI-Werte mit den ΔI^{Cl}-Werten gut übereinstimmen.

Die Polarität der beiden Phasen dürfte allein von der Dipolarität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung hervorgerufen werden. Die Dipolmomente der C–Cl- und C–Br-Bindungen sind gleich.

Die Polaritätsskala von ROHRSCHNEIDER *II*[10]

Wie bereits gezeigt, stellt der ΔI-Wert ein Maß für die Summe aller zusätzlichen Wechselwirkungen dar. ROHRSCHNEIDER zeigte, daß diese ΔI-Werte vorausberechnet werden können, wenn eine stationäre Phase und eine Substanz mit je fünf Koeffizienten charakterisiert sind. Dann ist:

$$\Delta I = \frac{\Delta I(\text{Benzol})}{100} \cdot b + \frac{\Delta I(\text{Äthanol})}{100} \cdot ä + \frac{\Delta I(\text{Methyläthylketon})}{100} \cdot m + \frac{\Delta I(\text{Nitromethan})}{100} \cdot n + \frac{\Delta I(\text{Pyridin})}{100} \cdot p . \quad (29)$$

Die Substanzkoeffizienten b, ä, m, n und p werden aus einer größeren Anzahl gas-chromatographischer Daten mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung berechnet, die Koeffizienten der stationären Phase werden als ΔI-Werte von fünf Referenzsubstanzen ermittelt. Für eine stationäre Phase Z (von noch unbekannten Eigenschaften) können also die Retentionsindizes aller Substanzen (für welche die Substanzkoeffizienten bekannt sind) vorausberechnet werden, wenn die Retentionsindizes (d.h. die ΔI-Werte) der fünf Standardsubstanzen an dieser Phase bekannt sind. Dann ist:

$$I^{Z} = I^{ap} + \Delta I^{Z}_{ber} . \quad (30)$$

Der erstaunliche Erfolg dieser Methode ist ein Beweis für die Berechtigung der Annahme der Additivität der zwischenmolekularen Kräfte, aber zugleich auch für die Funktionsfähigkeit der in dieser Arbeit dargelegten Methode der LKWW. Offensichtlich sind die Rohrschneider-Koeffizienten $\frac{\Delta I}{100}$ sowie b ... p ihrerseits glückliche Linearkombinationen der Koeffizienten P, H, E und L. Im Rahmen unseres Modells wären jedoch für die Berechnung der zusätzlichen Wechselwirkungen sieben Koeffizienten nötig; die Rohrschneider-Methode benützt deren fünf.

Tabelle 1

	P	H		E		L	
		a	*d*	*a*	*d*	*a*	*d*
Benzol	+	+	0	0	0	0	(+)
Äthanol	+	+	+	0	0	0	+
Methyläthylketon	+	+	0	+	0	(+)	+
Nitromethan	+	+	(+)	+	0	(+)	+
Pyridin	+	+	0	+	0	0	+

Die Tabelle 1 zeigt einen qualitativen Vergleich der zwei Koeffizientenreihen, der rein spekulativ abgeleitet ist: Bei den Wechselwirkungen, die von der als Standard benützten Substanz zu erwarten sind, wurde ein +-Zeichen gesetzt. So ist z.B. bei Äthanol zu erwarten, daß es polare Wechselwirkungen eingeht (P), daß es sowohl als Protonakzeptor als auch als Donator Wasserstoffbrücken bilden kann (H_a und H_d), daß es eine gute Lewis-Base ist (L_d), jedoch, daß es nur unwesentlich durch E_d, E_a und L_a in Wechselwirkungen zu treten vermag. Die Tabelle zeigt, daß im Rohrschneider-System zwei der LKWW-Faktoren schlecht besetzt sind, nämlich E_d und L_a.

Die Zahlen des Rohrschneider-Systems sind die zur Zeit beste Charakterisierung der Wechselwirkungsfähigkeit einer Substanz, allerdings mit dem Nachteil, daß die physikalische Bedeutung der Faktoren schwer zu interpretieren ist. Es ist jedoch leicht vorzustellen, daß durch Auswahl geeigneter stationärer Phasen die einzelnen LKWW-Faktoren separierbar sind. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist die durch den ΔI^{Cl}-Wert gemessene Polarität.

An dieser Stelle sei dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4986.2) für die finanzielle Unterstützung gedankt.

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

Azpentalene und deren Reaktionen*

Summary

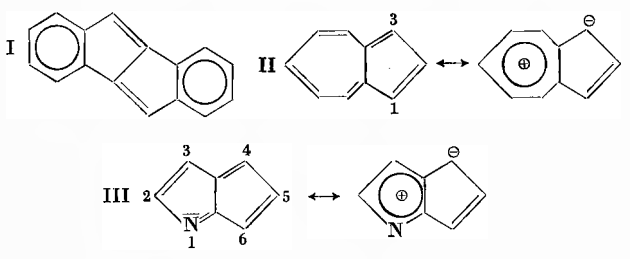
By dehydrogenation of indols benz- and dibenz-azpentalenes are produced, either free or as adducts of strong acids, which are different from the salts of azulenes and benzazaazulene. The azpentalenes are, like many azulenes, accessible to electrophilic substitutions and en-reactions. A dibenz-diazpentalene was synthesized on two manners.

A) Theoretische Voraussetzungen

Als Kriterien nichtbenzoid-aromatischen Charakters können für Zyklen und Heterozyklen gelten: 1. Bildungsfreudigkeit aus Vorstufen, z.B. bei Dehydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen, 2. Beständigkeit, wobei etwaige Stabilisierung durch Anellierung oder durch elektronenanziehende Seitenketten berücksichtigt werden muß, und 3. elektrophile Substitutionen wie bei Aromaten, statt Additionen wie bei Olefinen.

Mit den Erfahrungen und neuen Methoden unserer Arbeiten über Azulene[1] und von uns erstmalig dargestellte Azaazulene mit Stickstoff im Fünfring[2] versuchten wir seit 1958[3] das Gebiet der Azpentalene, die Ringhomologe der Azulene darstellen, zu erschließen.

Die bizyklischen Pentalene sollten aus theoretischen Erwägungen (verhältnismäßig hohe Resonanzenergie) ziemlich beständig sein. Doch besitzt sogar ihr Dibenzhomologes I, trotz neuerlich gelungener Darstellung durch Dehydrierung, olefinischen Charakter. Azulene II sind dagegen recht beständig und Substitutionen an den elektronenreichsten Stellen 1 und 3 des Fünfrings zugänglich. Es war zu vermuten, daß Azpentalene III durch Mitwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff stärker als Pentalene stabilisiert sind.



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

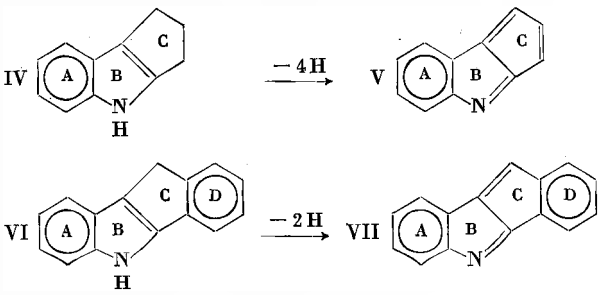
[1] Zusammenfassung: W. Treibs, *Chem.-Ztg. 90* (1966) 691.

[2] W. Treibs, R. Steinert und W. Kirchhof, *Liebigs Ann. Chem. 581* (1953) 54.

[3] W. Treibs, *Naturwiss. 46* (1959) 170.

B) Darstellungsmethoden

Als Vorstufen für Azpentalene verwendeten wir entsprechende, nach E. Fischer bequem zugängliche Indole. Der bizyklische Grundkörper III und seine Substitutionsprodukte werden zur Zeit von uns bearbeitet. Zunächst untersuchten wir 2,3-Benz-(V) und 2,3–5,6-Dibenz-azpentalen (VII) sowie deren Benzologe an den Ringen A, die wir aus ihren Tetrahydro-(IV) und Dihydro-(VI)-derivaten und deren Benzologen erhielten.



Azpentalene können aus Indolen entweder frei oder als Säureaddukte dargestellt werden.

Frei entstehen sie bei Dehydrierungsreaktionen:

1. katalytisch (z.B. mittels Palladium-Tierkohle) in siedenden Lösungsmitteln (wie Dekalin und Diphenyl) neben Dimeren,
2. durch Schwefel in siedenden Lösungsmitteln (z. B. Xylol, Dekalin, auch Naphthalin) neben farblosen und roten Dimeren und Schwefelderivaten,
3. durch aktives Mangandioxyd in siedenden Lösungsmitteln (z.B. Dioxan und Alkoholen).
4. durch Quecksilber-II-Acetat in siedendem Eisessig.

Als *Säureaddukte*[4] werden sie erhalten:

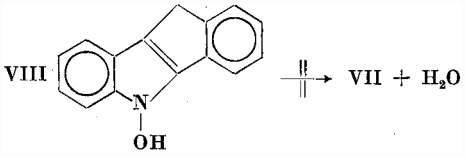
1. Aus den Indolen und Halogenen, entsprechend unserer Dehydrierung von Hydroazazulenen[5]. Bei einigen, nicht allen, treten als Zwischenprodukte tieffarbige Salze (vgl. Wizinger) auf.
2. Aus Indolen und Chloranil, das wir erstmalig für die analoge Synthese von Azazulenen verwandt hatten[2].
3. Aus Indolen und Bromsuccinimid[4].
4. Aus freien Azpentalenen und starken Säuren, durch welches Verfahren erstere, in Kohlenwasserstoffen ge-

[4] Vgl. H. Paul und A. Weise, *Tetrahedron Letters 1963*, 163.

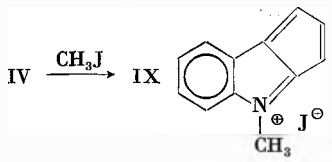
[5] W. Treibs, *Liebigs Ann. Chem. 576* (1952) 110.

löst, aus Gemischen herausgearbeitet werden können, da die Säureaddukte in sauerstofffreien Lösungsmitteln (und in Wasser) unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Aceton und Dioxan lösen. Durch Alkalien werden die Azpentalene aus den Addukten regeneriert. Höhere Benzologe bilden keine Säureaddukte (vgl. unten).

Nachdem W. Treibs und S. Alazawe[6] gefunden hatten, daß Benzylenindol V und einige analoge Indole durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure am Stickstoff zu VIII hydroxyliert werden, versuchten wir, bisher jedoch erfolglos, Wasser aus dem Hydroxylamin-Derivat zum Azpentalen VII abzuspalten.



Die freien Azpentalene sind rotbraun bis braun, ihre Säureaddukte blaurot bis rotbraun. Beide zeigen im IR-Spektrum zwei charakteristische Maxima bei 1680/1660 und bei 1600/1580 mμ. Die einfachsten Vertreter lassen sich quarternieren (z. B. IV zu IX).

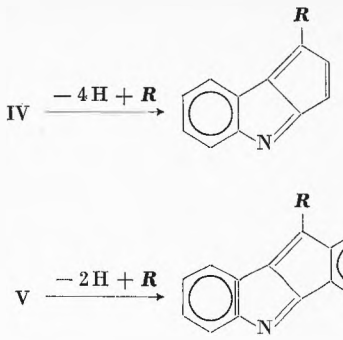


C) Einige Umsetzungen der Azpentalene

Elektrophile Reaktionen: Wie die Azulene sind die Azpentalene elektrophilen Substitutionen zugänglich, die beim 2,3–5,6-Dibenzazpentalen VII und seinen Benzologen nur an dem einzig zugänglichen C-Atom 4 erfolgen können. Die gleiche Substitutionsstelle dürfte daher auch für das 2,3-Benzazpentalen V und dessen Benzologe zutreffen. Die *Pikrylgruppe* läßt sich durch Pikrylchlorid, die *Nitrogruppe* durch Tetranitromethan, die *Carboxylgruppe* durch Phosgen einführen. Darstellung der Azpentalene und Substitution können nacheinander ohne vorherige Isolierung des Heterozyklus durchgeführt werden.

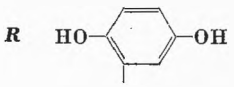
En-Synthesen: Die Umsetzung von Azpentalenen mit Philodienen erfolgt unter Normalbedingungen meist langsam. Sie wird durch Wärme und Licht beschleunigt, wobei Nebenprodukte auftreten können. Am besten und schnellsten geschieht sie häufig *in situ*, indem man bereits vor der Dehydrierung der Indole das Philodien zusetzt. Gleichzeitige Dehydrierung und Anlagerung erfolgt nach folgendem Schema (R = Philodien):

[6] S. S. Alazawe, Diplom-Arbeit 1962 (Heidelberg), Doktor-Diss. 1964 (Heidelberg).



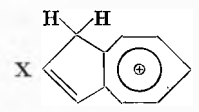
Als Philodiene ***R*** wurden bisher Abkömmlinge der Maleinsäure, und zwar das Anhydrid, die freie Säure und der Dimethylester, ferner Derivate des Acetylens, und zwar Phenylacetylen, Acetylen-dicarbonsäure und ihr Dimethylester sowie Azodicarbonsäure-dimethylester verwandt.

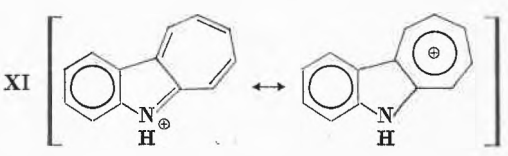
Während die Wasserstoffabspaltung aus Heptindol zu Benz-azazulen starke Dehydrierungsmittel wie Choranil[2] erfordert, erfolgt sie bei den Indolen IV und VI zu den Azpentalenen V und VII mit größter Leichtigkeit mittels einfacher Chinone, wie *p*-Chinon. Gleichzeitig lagert sich ein weiteres Chinonmolekül in Form einer en-Reaktion an. Der entstandene Dihydrochinon-Substituent wird sofort zur phenolischen alkalilöslichen Hydrochinon-Seitenkette R enolisiert. Diese Reaktionsfolge ist auf einfachere Indole übertragbar.



D) Säureaddukte der Azpentalene

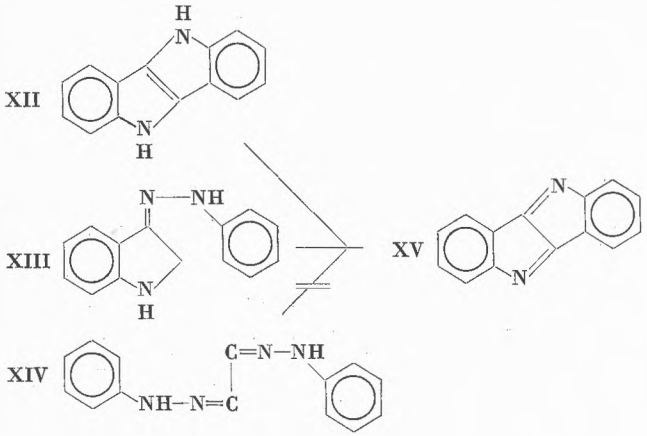
Die farbigen Addukte der einfacheren Azpentalene mit starken Säuren unterscheiden sich charakteristisch von den Salzen der Azulene und besonders des ihnen anologen ringhomologen Benzazazulens. Während Azulensalze (Kation X) augenblicklich durch Wasser hydrolysiert werden, Benzazazulen schon mit der schwachen Essigsäure stabile, nicht hydrolysierbare, wasserlösliche Salze (Kation XI) bildet, sind die Säureaddukte der einfacheren Azpentalene wasserbeständig und in Wasser unlöslich, haben also kaum Salzcharakter.





E) Diazpentalene

Das erste Diazpentalen, das Dibenz-diazpentalen XV, wurde von uns 1961 aus Dindol (XII)[7] durch Dehydrierung gewonnen. Versuche, zu einfacheren und ergiebigeren Synthesen zu gelangen, hatten nur insoweit Erfolg, daß XV aus Indoxyl-phenylhydrazon XIII durch Behandlung mit heißer Säure in schlechter Ausbeute erhalten wurde, während die zweifache Zyklisierung des Glyoxal-diphenylhydrazons XIV bisher mißlang. Das Diazpentalen XV ist tiefviolett, sehr schwach basisch und besitzt chinoiden Charakter.



Meinen Mitarbeitern Dr. S. ALAZAWE[7] und Miss Dr. BHRAMARAMBA danke ich für fleißige Mitarbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie in Düsseldorf für Gewährung von Mitteln. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

W. TREIBS

Bergstraße 33, D-69 Heidelberg (BRD)

[7] W. TREIBS, *Naturwiss. 48* (1961) 130.

Chemische Bindung und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von $Cu^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen*

Summary

ESR and optical investigations of Copper(II) Picolinate in several host lattices (single crystals) show clearly that the naive LCAO model (linear combination of ground state atomic Hartree-Fock orbitals) is inadequate to describe the analytical form of the singly occupied molecular orbitals in Transition Metal complexes. In order to get agreement with experiment, at least a scaling parameter for the central ion 3*d*-orbital part must be introduced which accounts for expansive promotion, a principle which is quite generally observed in orbitals of antibonding character as has been shown theoretically by K. RUEDENBERG in 1962. It is shown that expansive promotion of *d*-orbitals accounts for a substantial part of the generally observed decrease of spin-orbit coupling in Transition Metal Ions in their complexes compared with their free Ion (or free atom) state.

Schon seit vielen Jahren haben die kombinierten Methoden der optischen Spektroskopie und der paramagnetischen Resonanz bei Untersuchungen der chemischen Bindungsverhältnisse wertvolle Hilfe geleistet. Die außerordentlichen optischen und magnetischen Eigenschaften der nichtabgeschlossenen *d*-Schalen haben es mit sich gebracht, daß heute ein reichhaltiges Tatsachenmaterial für die Beantwortung solcher Fragen zur Verfügung steht. Die bekannte «Offenherzigkeit» der *d*-Orbitale dem Spektroskopiker gegenüber hat dabei nicht selten zu einer Überschätzung ihrer Bedeutung für die Natur der Metall-Ligand-Bindung geführt. Vergleiche thermodynamischer Daten von Komplexen der Übergangsmetallionen mit denjenigen von Komplexen aller übrigen Metallionen des periodischen Systems zeigen deutlich, daß nichtabgeschlossene *d*-Schalen nur einen relativ geringen Beitrag zur totalen Bindungsenergie stiften[1]. Viel wichtiger sind in dieser Hinsicht die *s*- und *p*-Orbitale der äußeren Schale, deren Berücksichtigung für eine realistische Beschreibung der chemischen Bindung (in einem anspruchsvollen LCAO-SCF-MO-Modell) unerläßlich ist. Während nun aber für die *d*-Orbitale – ihrer leichten Zugänglichkeit wegen – schon empirische Gesetzmäßigkeiten aller Art aufgestellt werden konnten, sind die *s*- und *p*-Elektronen der äußeren Schalen dem Experimentator gegenüber recht geizig und lassen meist nur indirekte Schlüsse über ihre Bedeutung für die elektronische Struktur und Bindungsenergie der Metallkomplexe zu.

Die wohl bekanntesten Versuche, eine empirische Korrelation zwischen «chemischer Erfahrung» über die Übergangsmetallverbindungen und den physikalischen Eigenschaften ihrer *d*-Orbitale herzustellen, sind die von SCHÄFFER und JØRGENSEN aufgestellten «spektrochemischen» und «nephelauxetischen» Reihen von Liganden und Zentralionen (1958)[2,3].

Während in der spektrochemischen Reihe Kationen und Liganden nach ihrem Vermögen, die vormals entarteten *d*-Niveaux aufzuspalten, klassifiziert werden, ordnet die nephelauxetische Reihe Kationen und Liganden

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Ein ausführlicherer Text wird im *Journal of Chemical Physics* publiziert.

[1] P. GEORGE und D. S. MCCLURE, *Progr. Inorg. Chem. I* (1959) 38.
[2] C. E. SCHÄFFER, *J. Inorg. Nucl. Chem. 8* (1958) 149.
[3] C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, 1962.

nach dem Betrag des sogenannten «nephelauxetischen» («wolkenausdehnenden») Effektes. Dieser Effekt ist in den Jahren 1952–55 (ORGEL, TANABE, SUGANO, OWEN) bei Ermittlungen der Termabstände aus optischen Spektren beobachtet worden; man hat das Absinken der semiempirischen Parameter der interelektronischen Wechselwirkungsenergie beim Übergang vom freien Ion zum Komplex als «Expansion» der *d*-Orbitale interpretiert, d.h. man hat daraus den Schluß gezogen, daß

$$\langle r^{-1}\rangle_d \text{ (Komplex)} < \langle r^{-1}\rangle_d \text{ (freies Ion)}. \qquad (1)$$

Über die detaillierte Art dieser «Ausdehnung» lieferten die optischen Spektren allein natürlich keine weiteren Auskünfte.

Die erwähnte Reduktion des mittleren reziproken Abstandes der *d*-Elektronen vom Zentralionenkern manifestierte sich auch dem ESR-Spektroskopiker, der seine in Komplexkristallen gemessenen *g*-Tensoren nur mit einem relativ zum freien Ion reduzierten Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ζ_d erklären konnte. Wegen der Proportionalitätsrelation

$$\zeta_d \sim \langle r^{-3}\rangle_d, \qquad (2)$$

die streng nur für wasserstoffähnliche Ionen gilt, die aber auch z.B. in der ersten Übergangsmetallreihe mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist, ließ auch diese Beobachtung auf eine «Expansion» der *d*-Orbitale in irgendeiner Form schließen. JØRGENSEN nannte deshalb das Absinken des Spin-Bahn-Kopplungsparameters ζ_d in Metallkomplexen den «relativistischen nephelauxetischen Effekt».[3]

Einen wichtigen Beitrag zur Abklärung der Frage nach den Hauptursachen dieser Erscheinung lieferten die Ligand-Hyperfeinstruktur (HFS)-Aufspaltungen in ESR-Spektren von Metallkomplexen in magnetisch verdünnten Medien. Die beobachtete Größenordnung der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den magnetischen Ligandkernen der ersten Koordinationssphäre (z.B. ^{14}N, ^{19}F, ^{35}Cl) ließ sich auf dem Papier weder durch radiale Expansion der *d*-Orbitale noch durch Austauschpolarisationsmechanismen befriedigend erklären. Die beträchtlichen gemessenen Spindichten in der Nähe der Ligandkerne bewiesen den wesentlich «kovalenten» Charakter der einfach besetzten Orbitale der Übergangsmetallkomplexe, und das alte Kristallfeldmodell, das ja explizit eine Erhaltung des winkelabhängigen Teils der Orbitale des freien Ions angenommen hatte, mußte fallengelassen werden.

Um dem experimentellen Befund gerecht zu werden, erkor man den einfachen LCAO-MO-Ansatz zum Nachfolger des Kristallfeldmodells. Alle wesentlichen Erkenntnisse der Kristallfeldtheorie konnten beibehalten werden; an die Stelle der reinen HF-*d*-Orbitale des freien Ions für die analytische Beschreibung der obersten einfach besetzten Niveaux von Metallkomplexen traten nun aber antibindende Linearkombinationen von diesen *d*-Orbitalen mit HF-Valenzorbitalen der Ligandatome der ersten Koordinationssphäre.

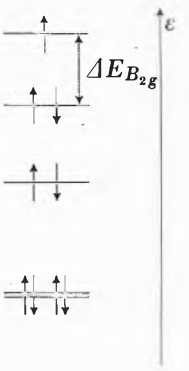
Für das Beispiel eines planaren tetragonalen Cu(II)-Komplexes ergeben sich in diesem Modell Orbitale und Orbital-Energieschema wie folgt[4]:

$$B_{1g} = \alpha(3d_{x^2-y^2}) - \alpha'\frac{1}{2}\{-\sigma_x(1)+\sigma_y(2)+\sigma_x(3)-\sigma_y(4)\}$$

$$B_{2g} = \beta(3d_{xy}) - \beta'\frac{1}{2}\{\pi_y(1)+\pi_x(2)-\pi_y(3)-\pi_x(4)\}$$

$$A_{1g} = \gamma(3d_{3z^2-r^2}) - \gamma'\frac{1}{2}\{\sigma_x(1)+\sigma_y(2)-\sigma_x(3)-\sigma_y(4)\}$$

$$E_g = \begin{cases}\delta(3d_{xz}) - \delta'\frac{1}{\sqrt{2}}\{\pi_z(1)-\pi_z(3)\}\\ \delta(3d_{yz}) - \delta'\frac{1}{\sqrt{2}}\{\pi_z(2)-\pi_z(4)\}\end{cases}$$



Dabei bedeuten $\sigma_i = n(2p_i) + \sqrt{1-n^2}(2s)$ (3)

und $\pi_i = (2p_i)$ (4)

am Orte der Ligandkerne zentrierte Valenzorbitale.

Bei tieferen Orbitalenergien folgen natürlich dann die bindenden Orbitale, die alle doppelt besetzt sind und von der Zentralatomseite her $3d$-, $4s$- und $4p$-Charakter haben.

Berechnet man nun in diesem Modell die Hauptwerte des *g*-Tensors des tetragonalen Kupferkomplexes, so ergeben sich die folgenden Relationen:

$$\Delta g_{\parallel} = \frac{8\zeta_0}{\Delta E_{B_{2g}}}\alpha^2\beta^2\left[1-\frac{\alpha'}{\alpha}\left(1+\frac{\beta'}{\beta}\right)S_\sigma-\frac{\beta'}{\beta}S_\pi-\frac{1}{2}\frac{\alpha'\beta'}{\alpha\beta}\left(n-\sqrt{1-n^2}R_0\left\langle 2p_y\left|\frac{\partial}{\partial y}\right|2s\right\rangle\right)\right], \qquad (5)$$

$$\Delta g_{\perp} = \frac{2\zeta_0}{\Delta E_{E_g}}\alpha^2\delta^2\left[1-\frac{\alpha'}{\alpha}\left(1+\frac{\delta'}{\delta}\right)S_\sigma-\frac{\delta'}{\delta}S_\pi-\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\alpha'\delta'}{\alpha\delta}\left(n-\sqrt{1-n^2}R_0\left\langle 2p_y\left|\frac{\partial}{\partial y}\right|2s\right\rangle\right)\right]. \qquad (6)$$

[4] A.H. MAKI und B.R. MCGARVEY, *J. Chem. Physics 29* (1958) 31.

Für die genaue Berechnung der g-Werte müssen noch zusätzliche Terme der Ordnung $(\zeta_0/\Delta E)^2$ berücksichtigt werden, die hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben sind. In diesen Formeln bedeuten ζ_0 den Spin-Bahn-Kopplungsparameter des freien Cu^{2+}-Ions, S_σ und S_π die Gruppenüberlappungsintegrale der entsprechenden Ligandfunktionen mit den $3d$-Funktionen des Zentralions und R_0 den Abstand zwischen Zentralion und Ligandatom.

Damit ergibt sich für den «effektiven» Spin-Bahn-Kopplungsparameter im Komplex

$$\zeta_{\parallel}^{\text{eff}} = \zeta_0\,\alpha^2\beta^2\left[1-\frac{\alpha'}{\alpha}\left(1+\frac{\beta'}{\beta}\right)S_\sigma-\frac{\beta'}{\beta}\,S_\pi-\frac{1}{2}\,\frac{\alpha'\beta'}{\alpha\beta}\left(n-\sqrt{1-n^2}\,R_0\left\langle 2p_y\left|\frac{\partial}{\partial y}\right|2s\right\rangle\right)\right],$$

$$\zeta_{\perp}^{\text{eff}} = \zeta_0\,\alpha^2\delta^2\left[1-\frac{\alpha'}{\alpha}\left(1+\frac{\delta'}{\delta}\right)S_\sigma-\frac{\delta'}{\delta}\,S_\pi-\frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{\alpha'\delta'}{\alpha\delta}\left(n-\sqrt{1-n^2}\,R_0\left\langle 2p_y\left|\frac{\partial}{\partial y}\right|2s\right\rangle\right)\right]. \qquad (7)$$

Setzt man nun die experimentell bestimmten Ligandspindichten ein, berechnet S_σ und S_π mit den Hartree-Fock-Orbitalen der entsprechenden Ionen und Liganden, so ergeben sich ζ-Reduktionen im Bereiche von 10 bis 40%, was die kovalente Delokalisierung der «d-Orbitale» als wesentliche Ursache des nephelauxetischen Effektes bestätigt. Es muß vielleicht noch betont werden, daß sich in diesem Modell an der analytischen Gestalt der Hartree-Fock-d-Orbitale des Zentralions nichts ändert; die ζ-Depression resultiert aus deren «Verdünnung» durch die «beigemischten» Ligandfunktionen einerseits (σ-Kovalenz des Grundzustandes) und durch den am Orte der Ligandkerne induzierten Orbitaldrehimpuls anderseits (π-Kovalenz der angeregten Zustände).

In den letzten Jahren sind zusätzlich noch einige weitere Punkte beschrieben worden, die ebenfalls zum nephelauxetischen Effekt beitragen können:

1. Abnahme der effektiven Ionenladung — Jørgensen (1962)[4]
2. Abschirmung durch Ligandorbitale — Jørgensen (1962)[4]
3. Zunahme der effektiven d-Population — Murao (1959)[5]
4. Spin-Bahn-Kopplung der Liganden

Die ersten beiden Punkte sind von Jørgensen unter dem Namen «Zentralfeld-Kovalenz» zusammengefaßt worden. Die Größenordnung der Effekte (1), (2) und (3) ist durch Vergleich der Hartree-Fock-Orbitale[6] von Cu^{2+}, Cu (^2D), Cu (^2S), Cu^+ (^1S) leicht abzuschätzen. Die Resultate zeigen, daß die Abschirmungseffekte durch $4s$- oder $3d$-Elektronen sehr klein sind (von der Größenordnung 1%) und hier vernachlässigt werden können. Punkt 4 braucht bei Ligandatomen der ersten kleinen Periode ebenfalls nicht berücksichtigt zu werden, da die Spin-Bahn-Kopplungseffekte erst bei schwereren Ligandatomen (z.B. Br, J) spürbar werden.

Im folgenden wird nun gezeigt werden, daß die bisher in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen nicht ausreichen, um allen experimentellen Resultaten gerecht zu werden, und zwar deshalb, weil ein quantitativ ins Gewicht fallender Punkt unberücksichtigt geblieben ist, nämlich die *expansive Promotion in antibindenden Orbitalen.*

In seiner fundamentalen theoretischen Arbeit «The physical nature of the chemical Bond»[7] hat K. Ruedenberg gezeigt, daß Atome generell bei der Bildung eines bindenen Molekülzustandes eine kontraktive, bei der Bildung eines antibindenden Zustandes jedoch eine expansive Promotion erleiden. Stark vereinfacht könnte man sein theoretisch hergeleitetes Prinzip folgendermaßen formulieren: *Atomorbitale ziehen sich zusammen, wenn sie an einem bindenden Orbital (mit positiver Überlappungspopulation) «teilnehmen»; sie dehnen sich dagegen aus, wenn sie ein antibindendes Orbital (mit negativer Überlappungspopulation) konstituieren.* Die Kontraktion (Expansion) der Atomorbitale bei der Molekülbildung folgt aus der Abnahme (Zunahme) der kinetischen Energie durch Interferenz einerseits und durch die Gültigkeit des Virialtheorems beim Gleichgewichtsabstand der Kerne anderseits. Obwohl dieses Prinzip streng nur für eine 2atomige Molekel mit einem einzigen Orbital (H_2, H_2^+) hergeleitet werden kann, hat Ruedenberg in seinen umfangreichen Analysen von LCAO-SCF-Wellenfunktionen kleiner Moleküle seine Prinzipien überall bestätigt gefunden.

Seither sind Rechenaufwand und Qualität der erhältlichen Wellenfunktionen von kleinen und mittleren Molekülen beträchtlich gestiegen; der Autor hat deshalb die Ruedenbergschen Prinzipien an zahlreichen exakten Hartree-Fock-Wellenfunktionen neu überprüft und in allen Fällen bestätigt gefunden. Die Größenordnung der Kontraktions- und Expansionseffekte sollen hier kurz am Beispiel des $2p$-Orbitals von Stickstoff demonstriert werden. Die charakteristischen Radialmittelwerte in einer Reihe von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Hartree-Fock-Orbitalen von kleinen Molekülen, in welchen die $2p$(N)-Komponente einen wesentlichen (> 10%) Beitrag bildet, liegen innerhalb der folgenden Grenzen:

$$\langle r^{-1}\rangle_{2p}(\mathrm{N}) = 0{,}96 \pm 10\%\ \text{a.u.} \qquad (8)$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{2p}(\mathrm{N}) = 3{,}10 \pm 23\%\ \text{a.u.} \qquad (9)$$

[5] T. Murao, *Progr. Theoret. Physics (Kyoto) 21* (1959) 657.

[6] E. Clementi, *Tables of Atomic Functions*, Suppl. IBM *Journal of Research and Development 9* (1965) 2.

[7] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Physics 34* (1962) 326.

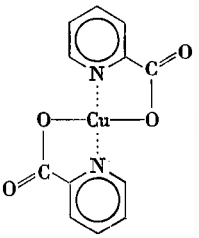
Tabelle 1

Matrix	$\Delta g_{\parallel}$	$\Delta g_{\perp}$	$A_{\perp} - A_{\parallel}$ [10^{-4} cm^{-1}]	S_σ	α^2	α'^2	ϱ_L	$2\alpha\alpha' S_\sigma$	$\overline{\Delta E}[kk]$	$\langle r^{-3}\rangle_{3d}$
1	0,298	$0{,}072_6$	157,5	0,201	0,903	0,308	0,202	−0,211	14,7	7,26
2	0,271	$0{,}064_1$	159,5	0,205	0,896	0,322	0,213	−0,218	15,7	7,04
3	0,237	$0{,}055_3$	–	0,209	0,887	0,340	0,226	−0,227	17,2	6,84
4	0,221	$0{,}049_9$	164,6	0,211	0,880	0,354	0,237	−0,234	17,7	6,66
5	0,208	0,047	(166)	0,213	0,874	0,365	0,246	−0,239	(18,3)	6,52
1–5	−30%	−35%	–	–	−3,2%	+18%	+22%	+13%	+24%	−10,2%

Die äußeren Grenzen des Wertebereichs entsprechen dabei gerade ungefähr den $2p$-Orbitalen von N^+ und N^-, während der angegebene Mittelwert vom freien N-Atom im Grundzustand stammt[6].

Da eine Hartree-Fock-Rechnung für einen Kupferkomplex z. B. noch weit außerhalb der Möglichkeiten der heutigen Rechenmaschinen steht, ist eine experimentelle Analyse der einzige Weg, um die Größenordnung der Promotionseffekte in Übergangsmetallkomplexen abzuschätzen.

Die vollständige Analyse eines Cu(II)-Komplexes, der mindestens ein Symmetriezentrum besitzen muß, erlaubt die separate Bestimmung des Kovalenzdelokalisationsanteils [Gleichung (7)] und des Promotionsanteils zum totalen nephelauxetischen Effekt. Das Cu(II)-Picolinat ($CuPic_2$)



hat nun die vorteilhafte Eigenschaft, daß es die simultane Bestimmung aller interessierenden magnetischen Kopplungstensoren (g-Tensor, ^{63}Cu-HFS-Tensor, ^{14}N-HFS-Tensor) sowie der optischen Spektren in mehreren magnetisch verdünnten Einkristall-Muttersubstanzen erlaubt. Folgende Systeme wurden untersucht:

Nr.	Matrix	Sym.	Beschreibung	Konzentration	Koordination
1	$Zn(Pic)_2 \cdot 4H_2O$	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	oktaedrisch
2	$Zn(Pic)_2 \cdot 2CH_3OH$	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	↓
3	$Cu(Pic)_2 \cdot 2H_2O$	Ci	Einkristall	unverdünnt	↓
4	Phthalsäure	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	↓
5	$Pd(Pic)_2$	Ci	Pulver	magnetisch verdünnt	quadratisch planar

Das Bemerkenswerte an dieser Folge von Muttersubstanzen liegt nun darin, daß die erste Koordinationssphäre des Kupferions einen kontinuierlichen Übergang von ungefähr oktaedrisch (Matrix 1) zu quadratisch planar (Matrix 5) zeigt. Im Gitter von $ZnPic_2 \cdot 4H_2O$ (1) befinden sich oberhalb und unterhalb der aromatischen Komplexebene in etwa 2,3 Å Entfernung zwei Wassermolekeln als zusätzliche Liganden für das Kupferion, während in $PdPic_2$ (5) überhaupt keine axialen Koordinationspartner mehr vorhanden sind. In den Matrizen (2)–(4) vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Extremen (1) und (5): Sauerstoffatome als axiale Liganden sind zwar in allen Fällen vorhanden; ihr Abstand vom Kupferion steigt jedoch von (2) bis (4) stark an.

Die Resultate (Tabelle 1) zeigen sehr schön, das die $3d$-Bindungsstärke mit den vier äquatorialen Ligandatomen mit steigendem axialem Ligandabstand zunimmt, was sich in einem beträchtlichen Anstieg der Ligandspindichte α'^2 und damit der Ligandpopulation ϱ_L ($=\alpha'^2 - \alpha\alpha' S_\sigma$) des Grundzustandsorbitals des ungepaarten Elektrons manifestiert. Der beobachtete Kovalenzanstieg des B_{1g}-Orbitals ermöglicht es nun, die Abhängigkeit der Größe $\langle r^{-3}\rangle_{3d}$ als Funktion von ϱ_L quantitativ zu bestimmen. Dabei soll unter $\langle r^{-3}\rangle_{3d}$ nunmehr der Radialmittelwert über den Zentralion-$3d$-Teil allein, und nicht mehr über das ganze B_{1g}-Orbital, wie bisher, verstanden werden. Mit α'^2 und ϱ_L steigt natürlich die negative Überlappungspopulation $2\alpha\alpha' S_\sigma$, die als quantitatives Maß für den antibindenden Charakter des B_{1g}-Orbitals aufgefaßt werden kann. Die Meßreihe gestattet somit, die quantitative Bedeutung des RUEDENBERG-schen Prinzips für den nephelauxetischen Effekt in Kupferkomplexen abzuschätzen.

Leider kann mit dieser Genauigkeit nur die Abnahme von $\langle r^{-3}\rangle_{3d}$ um 10% beim Gang durch diese Matrizen bestimmt werden, da der experimentelle Wert dieser Größe des freien Atoms nur sehr ungenau aus der HFS-

Aufspaltung von optischen Spektren, der Wert des freien Ions hingegen gar nicht bekannt ist:

$$\langle r^{-3}\rangle_{3d}\,(\exp)\,\mathrm{Cu}\,(^2D) = 7{,}5 \pm 0{,}7\ \text{a.u.}^8$$

Die Werte können zwar aus zuverlässigen Hartree-Fock-Rechnungen[6] berechnet werden, doch ist zu beachten, daß dabei Austauschpolarisationseffekte der inneren Schalen unberücksichtigt bleiben, die mehrere Prozente des berechneten Wertes ausmachen können[9]:

	$\langle r^{-3}\rangle_{3d}$
Cu^{2+} (^2D)	8,25 a.u.
Cu (^2D)	8,15 a.u.

Vernachlässigt man die (unbekannten) Rumpfpolarisationseffekte, so ergeben sich, ausgehend von Cu(^2D) totale $\langle r^{-3}\rangle_{3d}$-Reduktionen von 10% ($ZnPic_2 \cdot 4H_2O$) bis 20% ($CuPic_2$ in $PdPic_2$).

Die separaten Beiträge zur effektiv beobachteten Reduktion des Spin-Bahn-Kopplungsparameters lassen sich damit abschätzen:

	Matrix 1	Matrix 5
Kovalenzdelokalisierung	20%	25%
Expansive Promotion	10%	20%
Abnahme der effektiven Ionenladung / Abschirmung durch Ligandorbitale	etwa 1%	1%
Zunahme der effektiven 3d-Ppoulation	2%	3%
Ligand-Spin-Bahn-Kopplung	–	–
Totale $\zeta^{\mathrm{eff}}_{3d}$-Reduktion	33%	49%

Der wesentliche Anteil der expansiven Promotion geht aus dieser Tabelle deutlich hervor; es soll an dieser Stelle noch bemerkt werden, daß die Nichtberücksichtigung dieses Prinzips bisher oft zu einer Überschätzung der π-Bindungsanteile (der Parameter β' und δ') in Kupferkomplexen geführt hat. Solange kein zuverlässiger experimenteller Wert für $\langle r^{-3}\rangle_{3d}$ des freien Kupferions zur Verfügung steht, ist es keinesfalls möglich, quantitative Aussagen über diese Parameter zu machen. Aus der vorliegenden Analyse läßt sich mit einiger Sicherheit nur eine obere Grenze für die π-Bindungsparameter festlegen:

$$\beta'^2 \leqslant {}^1/_{10}\,\alpha'^2, \tag{10}$$

$$\delta'^2 \leqslant {}^1/_4\ \alpha'^2. \tag{11}$$

JOHN AMMETER
Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich

[8] R. RITSCHL, *Z. Physik 79* (1932) 1.
[9] A. J. FREEMAN und R. E. WATSON, *Physic. Rev. 131* (1963) 2566.

Zur Photochromie der Dehydrodianthrone. PPP-Rechnungen*

Summary

The spectral features and related parameters of Dehydrodianthrone in the ground, the photochromic and the triplet state have been calculated with the aid of the Pariser-Parr-Pople method. The calculated $S_0 \rightarrow S_n$ absorption spectra and the $T_1 \rightarrow T_n$ absorption spectra of the parent form are in good agreement with the experimental findings. Two reasonable structures for the photochromic form of this molecule have also been treated theoretically. The results suggest that a valence-isomeric form is the most probable structure of the green photochromic form.

Vor ungefähr zwanzig Jahren konnte HIRSHBERG[1] am Beispiel des Dehydrodianthrons I und der verwandten Verbindungen Xanthyliden II und Bixanthylen III zeigen, daß auch Lösungen von Verbindungen Photochromie zeigen können. Die Photochromie der Dehydrodianthrone ist somit auf Eigenschaften der isolierten Moleküle zurückzuführen. Neben der reversiblen Photochromie findet bei dem unsubstituierten Dehydrodianthron auch noch eine irreversible interne Dehydrierung statt. Methylsubstituierte Derivate zeigen diesen Effekt in einem viel kleineren Maße und werden deshalb meistens in experimentellen Arbeiten verwendet.

Unter dem Begriff Photochromie wird eine reversible Änderung des Absorptionsspektrums verstanden, die beim Belichten der Substanz auftritt. Je nach Temperatur, Lösungsmittel und Substanzklasse wird die Grundform in einer Dunkelreaktion innerhalb weniger Mikro-

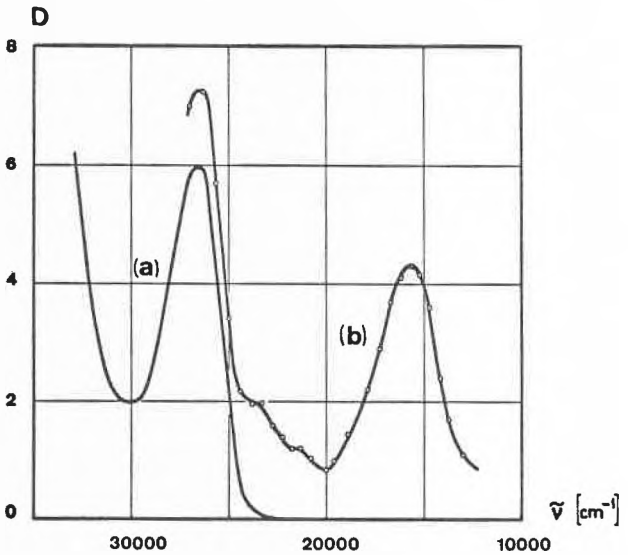
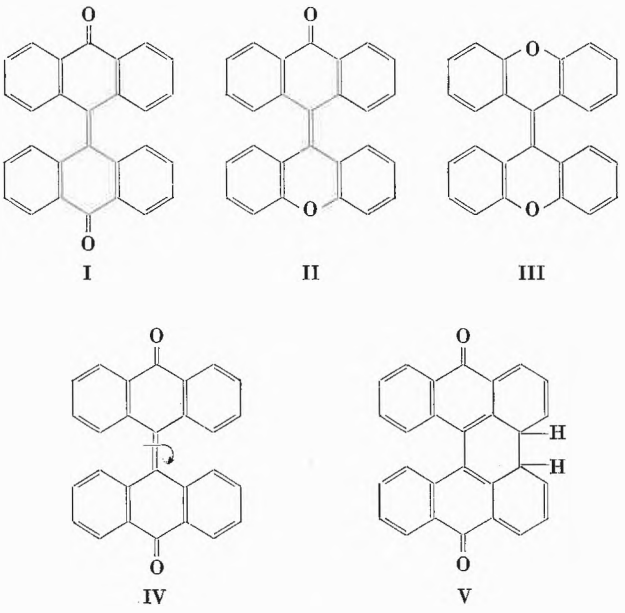


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Tetramethyldianthron in Cyclohexan. $c = 4{,}95 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 5$ cm, $T = 20$ °C. a) Grundzustand, b) photochromer Zustand

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.
[1] Y. HIRSHBERG, *C.R. Acad. Sci. 231* (1950) 903.

sekunden bis mehrerer Monate zurückgebildet. Beim Tetramethyl-Dehydrodianthron (Abb. 1) ist die unbelichtete Form praktisch farblos. Die belichtete Form hat ein Absorptionsmaximum bei etwa 15000 cm^{-1} und ist tiefgrün. In einer Plexiglasmatrix bildet sich bei Zimmertemperatur die Grundform in etwa 1 Stunde zurück.

Photochromie ist in den letzten Jahren an einer Vielzahl von Verbindungen festgestellt worden. Obwohl mehrere Gruppen am Dehydrodianthron arbeiten, ist gerade in diesem ersten bekannten Fall die Struktur des photochromen Zustandes nicht definitiv abgeklärt. Wir möchten hier zwei der Hypothesen anhand einer Pariser-Parr-Pople-scf-Rechnung diskutieren. Es sollen zunächst die berechneten Elektronenspektren der Grundform $S_0 \rightarrow S_n$ und $T_1 \rightarrow T_n$ und anschließend die Spektren der beiden postulierten Formen IV und V mit den experimentellen Spektren verglichen werden. Es wird dabei angenommen, daß in der photochromen Form IV die beiden Anthron-Ringsysteme gegeneinander verdreht sind und daß in der photochromen Form V das π-System durch Valenzisomerie um zwei π-Zentren verkleinert wird.



Methode

Die vorliegenden Rechnungen wurden mit einem Fortran-PPP-Rechenprogramm durchgeführt. Es wurden die von KLESSINGER[2] am *p*-Benzochinon adjustierten Parameter verwendet. Unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung der untersten 45 einfach angeregten Zustände wurden die Singlett- und Triplettenergien sowie die Oszillatorstärken der Singlett-Singlett- und der Triplett-Triplett-Übergänge berechnet. Weiter lieferte das Programm auch die Bindungsordnungen, Dipolmomente und Ladungsdichten der untersten Singlett- und Triplettzustände. Eine graphische Darstellung der theoretischen Absorptionsspektren wurde mit einem Zusatzprogramm erhalten. Es wurde dabei angenommen, daß die einzelnen Absorptionsbanden eine gaußförmige Linienform aufweisen:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \sum_{k=1}^{N} \frac{f_k}{4{,}315 \cdot 10^{-9}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta\tilde{\nu}_k} \exp\left\{\frac{-(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_k)^2}{2\,(\Delta\tilde{\nu}_k)^2}\right\} [M^{-1}cm^{-1}] \quad (1)$$

f_k = Oszillatorstärke
$\tilde{\nu}_k$ = Absorptionsmaxima [cm^{-1}]
$\Delta\tilde{\nu}_k$ = halbe Bandenbreite [cm^{-1}]
N = Anzahl Banden

Es ist zu erwarten, daß die PPP-Methode mit den hier verwendeten Parametern die langwelligsten Übergänge der $S_0 \rightarrow S_n$-Spektren mit guter Genauigkeit wiederzugeben vermag, daß sie also geeignet ist, das $S_0 \rightarrow S_n$-Spektrum auch von hypothetischen Molekeln zu berechnen. In allen Fragen, welche die Triplettzustände betreffen, kann die verwendete Methode vorläufig nur eine bedingte Aussage machen, da die Anwendungsgrenzen dieser semiempirischen Methode noch nicht abgesteckt sind.

Geometrie

HARNIK und SCHMIDT[3] führten eine Röntgenstrukturbestimmung für die Grundform von Dehydrodianthron aus. Sie kamen zum Schluß, daß Dehydrodianthron bindungslängenmäßig aus vier Benzolkernen, zwei Carbonylbindungen und einer Äthylenbindung besteht, die nicht miteinander in Resonanz stehen. Die Benzolringe sind aus sterischen Gründen um einen Winkel von 40° aus der Ebene der Äthylenbindung abgewinkelt. Dadurch ergibt sich für die Abstände $d_{13,22}$ und $d_{14,21}$ eine Länge von 2,9 Å. Da den vorliegenden Rechnungen (Numerierung der π-Zentren siehe Abb. 2) jedoch eine planare Struktur zugrunde liegt, wurden die Röntgenstruktur-Bindungslängen nicht genau übernommen, sondern eine Standardgeometrie mit den folgenden Bindungslängen gewählt: $d_{1,3} = 1{,}23$ Å, $d_{3,5} = 1{,}47$ Å, $d_{5,7} = 1{,}40$ Å, $d_{5,15} = 1{,}40$ Å, $d_{17,18} = 1{,}34$ Å. Diese Geometrie berück-

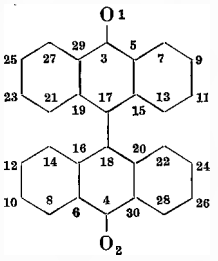


Abb. 2. Numerierung der π-Zentren

[2] M. KLESSINGER, *Theor. Chim. Acta* 5 (1966) 236, 251.

[3] E. HARNIK und G. M. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.* (London) *1954*, 3295.

Tabelle I. Übergangsenergien und Oszillatorstärken der berechneten Dehydrodianthron-Systeme und Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten

Form	Übergang	Berechnete Werte Energie (cm^{-1})	Oszillatorstärke	Experimentelle Werte Energie (cm^{-1})	Oszillatorstärke	Linienbreite (cm^{-1})
I	$S_0 - S_1$	27 440	0,786	26 830*	0,140*	1100*
	$S_0 - S_4$	34 870	0,334	34 970*	0,414*	3040*
	$S_0 - S_7$	36 240	0,228	36 970*	0,176*	2340*
	$S_0 - S_9$	38 800	0,261			
	$S_0 - S_{14}$	44 400	1,378	44 300*	1,711*	3580*
I	$S_0 - T_1$	19 120	0	19 000**		
	$T_1 - T_{14}$	17 800	0,276			
	$T_1 - T_{19}$	22 660	0,363			
	$T_1 - T_{20}$	23 060	0,806	20 600		
IV	$S_0 - S_1$	16 210	0,876	15 500		
	$S_0 - S_6$	28 570	0,210	27 000		
	$S_0 - S_8$	30 920	0,387			
V	$S_0 - S_1$	15 460	0,364	15 500		
	$S_0 - S_2$	18 310	0,173			
	$S_0 - S_3$	25 640	0,202			
	$S_0 - S_4$	25 670	0,824	27 000		
	$S_0 - S_5$	29 730	0,111			

* Die Oszillatorenstärken, Linienbreiten und Übergangsenergien wurden aus dem Absorptionsspektrum durch eine Linienformanalyse ermittelt. Das Spektrum wurde durch 5 Gauß-Kurven approximiert. Vier Kurven sind in der Tabelle aufgeführt, die fünfte Übergangsenergie liegt oberhalb 50000 cm^{-1}.

** Die Parameter in den PPP-Rechnungen werden im allgemeinen so gewählt, daß die Bandenmaxima und nicht die 0–0-Übergänge richtig wiedergegeben werden. Konsequenterweise sind deshalb auch bei den $S \rightarrow T$-Übergängen die Energien des $S \rightarrow T$-Absorptionsspektrums einzusetzen. Der tiefste $S \rightarrow T$-Übergang dürfte gegenüber der gemessenen Phosphoreszenz bei 17000 cm^{-1} um etwa 2000 cm^{-1} nach Blau verschoben sein und bei 19000 cm^{-1} liegen.

sichtigt die durch die Verdrehung der Benzolkerne bewirkte Verkleinerung der Resonanzintegrale der 3–5-, 15–17-, usw. -Bindungen.

Bei der hypothetischen Form IV sind die beiden Anthronhälften durch Verdrehung der zentralen Doppelbindung entkoppelt. In der vorliegenden Rechnung simulierten wir diese Drehung durch eine reine Streckung x der zentralen Doppelbindung. Das Austauschintegral $\beta_{17,18}$ wurde nach der von KON[4] vorgeschlagenen Formel

$$\beta = -17{,}464/R^6 \qquad [\text{eV}]$$
$$(R = d_{17,18} + x)$$

der Streckung x angepaßt. Die weiteren Parameter sowie die übrige Geometrie waren dieselben wie für die Form I. In der Form V wurde das um die π-Zentren 13 und 22 verkleinerte π-System berechnet.

Resultate

In Abb. 3 sind die Ladungs- und Bindungsordnungen der Grundform aufgezeichnet. Diese Größen spiegeln den Charakter des Moleküls gut wider: die Bindungsordnungen der «Äthylen»- und «Carbonyl»-Bindung sind größer als 0,8, diejenigen der «Benzol»-Bindungen liegen um 0,65 und diejenigen der «Einfach»-Bindungen um etwa 0,3.

[4] J.R. HUBER, *Chimia 20* (1966) 443.

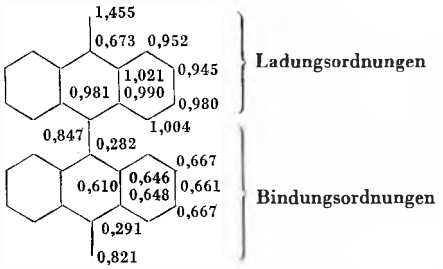


Abb. 3. Ladungs- und Bindungsordnungen der Grundform I

Die Übergangsenergien und Oszillatorstärken der berechneten Systeme sind in Tabelle I zusammengestellt. Übergänge mit einer kleineren Oszillatorstärke als 0,1 sind nicht aufgeführt.

Für die photochrome Form IV wurde die zentrale Doppelbindung $d_{17,18}$ so lange gestreckt, bis die Rechnung für die längstwellige Absorptionsbande die gleiche Übergangsenergie lieferte wie das Experiment für die dominante photochrome Form. Eine genügende Übereinstimmung wurde mit einer Streckung von 0,3 Å ($d_{17,18} = 1{,}64$ Å) erreicht.

In den Abbildungen 4 bis 7 werden die berechneten Absorptionsspektren mit den experimentellen verglichen. Für alle berechneten Absorptionsbanden wurden gaußförmige Linienformen mit einer halben Banden-

breite $\Delta\tilde{\nu}_k = 1600\,\mathrm{cm^{-1}}$ angenommen. In den Figuren sind die einzelnen Banden durch vertikale Striche am Ort $\tilde{\nu}_k$ mit der Höhe

$$\varepsilon(\tilde{\nu}_k) = \frac{f_k}{4{,}135 \cdot 10^{-9}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta\tilde{\nu}_k} \quad [\mathrm{M^{-1}\,cm^{-1}}] \qquad (2)$$

charakterisiert. Die aus Formel (1) berechneten Bandenenveloppen stellen die theoretischen Absorptionsspektren dar.

Diskussion

Wie Abb. 4 zeigt, kann das Absorptionsspektrum von Dehydrodianthron I mit den gewählten Parametern und der verwendeten Geometrie sehr gut wiedergegeben werden. Weiter wurde auch eine gute Übereinstimmung

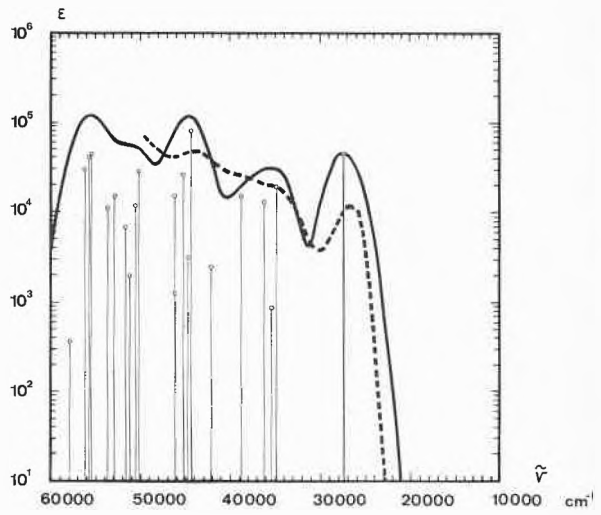


Abb. 4. Berechnetes —— und experimentelles – – – Absorptionsspektrum von Dehydrodianthron I

des berechneten Differenzspektrums von *T–T*- und *S–S*-Absorption (vgl. Abb. 5) sowie der Lage des untersten Triplettzustandes erreicht. Da die verwendete PPP-Methode im allgemeinen die Lage des untersten Triplettniveaus nur ungenau wiedergibt, ist die gute Übereinstimmung überraschend. Für die Berechnung der *T–T*-Absorptionsspektren liefert die verwendete semiempirische Methode erfahrungsgemäß bessere Werte. Die Übereinstimmung des *T-T–S-S*-Differenzspektrums mit dem Experiment ist jedoch auch hier weit besser, als erwartet werden darf.

Die PPP-Rechnung bestätigt also die neueren experimentellen Resultate von HUBER *et al.*[4-7] vollumfänglich.

[5] J.R.HUBER, U.WILD und HS.H.GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 589.
[6] J.R.HUBER, U.WILD und HS.H.GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 841.
[7] J.R.HUBER, Diss. 3930 (1967), ETH Zürich.

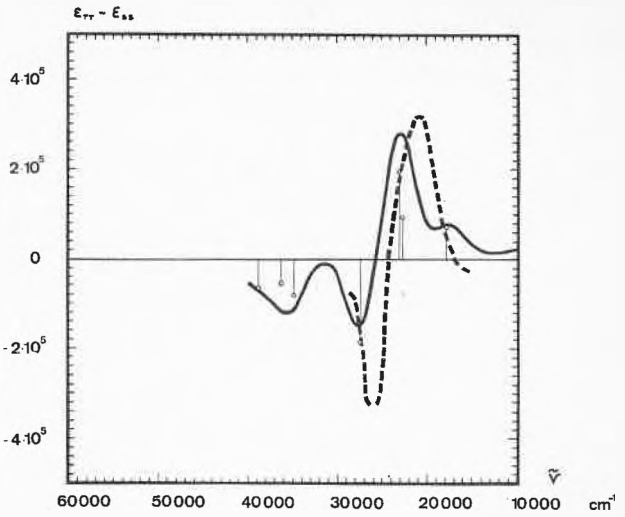


Abb. 5. Berechnetes —— und experimentelles – – – Differenzspektrum $\varepsilon_{TT} - \varepsilon_{SS}$ von Dehydrodianthron I. Mit der Methode der Blitzlichtphotolyse wird primär dieses Differenzspektrum bestimmt

Einerseits wird das normale Absorptionsspektrum gut wiedergegeben, andererseits wird auch der gefundene Triplettzustand ($E_{T_1} = 19000\ \mathrm{cm^{-1}}$) bestätigt. Aus der Rechnung ergeben sich keine Anzeichen für einen weiteren, tiefliegenden Triplettzustand.

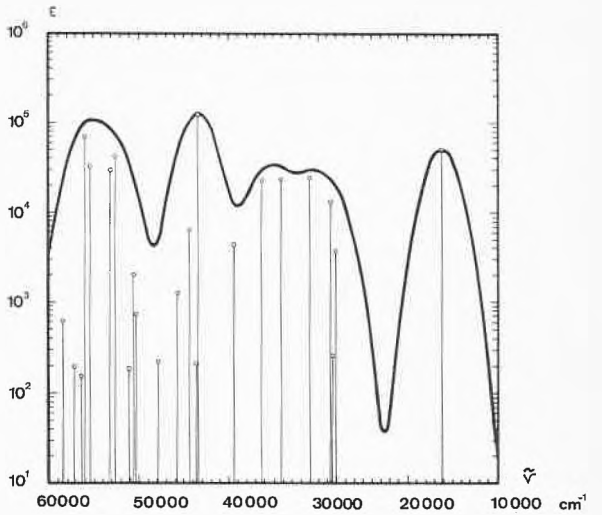


Abb. 6. Berechnetes Absorptionsspektrum der verdrehten Form IV

Das berechnete Absorptionsspektrum der photochromen Form IV (Abb. 6) ist trotz Einführung eines weiteren Parameters, der die längstwellige Absorptionsbande adjustiert (Streckung x), gesamthaft gesehen in schlechter Übereinstimmung mit dem Experiment. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß eine einfache Streckung der zentralen Doppelbindung eine Verdrehung der beiden Anthronhälften nur beschränkt zu simulieren vermag.

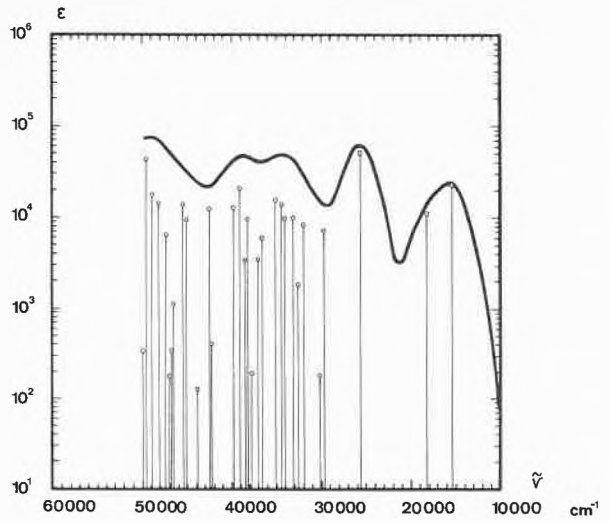


Abb. 7. Berechnetes Absorptionsspektrum der Valenzisomeren Form V

Das berechnete Absorptionsspektrum der photochromen Form V (Abb. 7), die auf der Hypothese einer elektrozyklischen Reaktion beruht, ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem gemessenen Absorptionsspektrum der dominanten, grünen, photochromen Form. Mit den vorliegenden Rechnungen konnte somit gezeigt werden, daß die postulierte Form V ein theoretisches Absorptionsspektrum liefert, das mit dem Experiment verträglich ist. Die Hypothese der Struktur V, die aufgrund des chemischen Verhaltens[8] sehr wahrscheinlich ist, wird durch diese PPP-Berechnung weiter gestützt. Eine ausführliche Publikation der Resultate im *Journal of Photochemistry and Photobiology* ist in Vorbereitung.

URS P. WILD

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich

[8] A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, *Chem. Ber. 98* (1965) 2539.

Die Thermodynamik der Ionenpaarbildung*

Summary

The formulae of BJERRUM and of FUOSS for the calculation of the constant of ion-pair formation are compared. Using the formula of FUOSS relations for the termodynamic functions ΔH and ΔS have been developed and used for the interpretation of the experimental data.

Bei der Beschreibung von Ionengleichgewichten im Wasser werden oft die Wassermolekeln nicht berücksichtigt, weil die Aktivität des Wassers konstant bleibt und weil es nicht möglich ist, für alle Reaktionspartner die Anzahl koordinierter Wassermolekeln anzugeben. Gleichgewichte zwischen Teilchen, die sich nur in der Anzahl Lösungsmittelmolekeln unterscheiden, lassen sich im allgemeinen nicht untersuchen. Eine Differenzierung zwischen solchen Teilchen ist aber möglich, falls sie nicht gleichzeitig gebildet werden, d.h. wenn man kinetisch die zugeordneten Gleichgewichte untersuchen kann. Betrachten wir ganz einfache 1:1-Assoziate $ML^{\nu-\mu}$, die sich nur in der Anzahl koordinierter Wassermolekeln unterscheiden. Die Bildung von $ML^{\nu-\mu}$ kann wie folgt stattfinden:

A. Beide Ionen $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$ behalten die koordinierten Wassermolekeln.
B. Nur ein Ion (in den meisten Fällen das Kation) behält die koordinierten Lösungsmittelmolekeln, so daß zwischen den zwei Partnern im Assoziat Wassermolekeln vorhanden sind.
C. Zwischen $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$ im Assoziat sind keine Wassermolekeln.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

In den ersten beiden Fällen hat man es mit Ionenpaaren zu tun und im letzten mit Komplexen. Ionenpaare sind also Assoziate, in welchen sich zwischen Metallion und Ligand ein oder mehrere Molekeln oder Ionen befinden, z.B. Wasser, Ammoniak oder Cyanid-Ionen usw. In der angelsächsischen Literatur wird oft der Ausdruck Ionenpaar auch für Komplexe verwendet. Die Untersuchung der Bildung von Ionenpaaren ist besonders einfach, falls das Aquoion (oder das Komplexion) inert ist. Dann können die zwei Stufen Ia und Ib des angegebenen Austausches (I) getrennt untersucht werden[1]. Die Konstante der Reaktion Ia läßt sich dann mit den gleichen Methoden bestimmen, die man für die Komplexbildung ver-

$$M(OH_2)_n^{\nu+} + L^{\mu-} \underset{Ia}{\rightleftharpoons} M(OH_2)_n L^{\nu-\mu} \underset{Ib}{\rightleftharpoons} M(OH_2)_m L^{\nu-\mu} + (n-m)\ H_2O \qquad (I)$$

wendet. Wie EIGEN[2] gezeigt hat, lassen sich in manchen Fällen auch für labile Aquoionen die zwei Stufen Ia und Ib separieren.

Für die vollständige Beschreibung der Ionenpaarbildung kann man neben der Assoziationskonstante, die ein Maß der freien Enthalpie ist, auch die Reaktionsenthalpie ΔH bestimmen. Von den zwei zur Verfügung stehenden Methoden a) indirekt aus der Temperaturabhängigkeit von K, b) direkt kalorimetrisch, ist die zweite Methode vorzuziehen, weil sie wesentlich ge-

[1] H. TAUBE und F. A. POSEY, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 1463; M. T. BECK, *Coord. Chem. Rev. 3* (1968) 91.
[2] M. EIGEN und K. TAMM, *Z. Elektrochem. 63* (1959) 65.

nauere Resultate liefert. Da ΔH bei der Ionenpaarbildung klein ist – etwa einige kcal M^{-1} –, können die Resultate nach a) sogar im Vorzeichen unrichtig sein. Wir haben deshalb unsere Daten über die Reaktionsenthalpie kalorimetrisch bestimmt. Für die theoretische Beschreibung der Verhältnisse bei den Ionenpaaren wird ein einfaches elektrostatisches Modell verwendet, in welchem die Ionen als harte, nicht polarisierbare geladene Kugeln, zwischen denen nur Coulombsche Kräfte auftreten, aufzufassen sind. Ein elektrostatisches Modell dieser Art wurde zuerst von BJERRUM[3] vorgeschlagen und später von FUOSS modifiziert. Mit diesen Modellen kann man die Stabilitätskonstante des Ionenpaares $ML^{\nu-\mu}$ als Funktion des Ion–Ion-Abstandes und der Ladung berechnen. Die Stabilitätskonstante K läßt sich

$$K = \frac{[ML^{\nu-\mu}]}{[M^{\nu+}]\,[L^{\mu-}]} = \frac{(1-\alpha)\,c\,f_{ML}}{\alpha^2\,c^2\,f_M\,f_L} = (1-\alpha)/c.$$

α = Dissoziationsgrad von $ML^{\nu-\mu}$
c = Gesamtkonzentration an $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$
f = Aktivitätskoeffizienten

für sehr verdünnte Lösungen von $ML^{\nu-\mu}$ in $(1-\alpha)/c$ umformen, da die Aktivitätskoeffizienten und der Dissoziationsgrad sehr wenig von 1 abweichen. Ein Ausdruck für den Assoziationsgrad $1-\alpha$ wird aus einem statistischen Modell (BOLTZMANN) erhalten. $1-\alpha$ wird mit der Wahrscheinlichkeit identifiziert, daß sich ein Ion i in einem Abstand r von einem entgegengesetzt geladenen Ion j befindet. Wenn man mit n_i die Zahl der Ionen i pro Volumeneinheit und mit n_i' diejenige der Ionen i in der Umgebung von j bezeichnet, in welcher das Potential ψ_i beträgt, so ergibt sich

$$n_i' = n_i \exp\left(-\frac{z_i\,e\,\psi_i}{kT}\right)$$

mit e = Elementarladung,
z_i = Ladung des Ions i,
k = Boltzmannsche Konstante.

Bei der Berechnung von ψ_i werden die interionischen Kräfte vernachlässigt und nur das Feld des Ions j berücksichtigt, d.h. $\psi_i = z_j e/\varepsilon r$. Man kann dann leicht die Wahrscheinlichkeit der Ionenpaarbildung für das sphärische Element der Dicke dr berechnen:

$$f(r)\,dr = 4\pi\,n_i \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon\,kT\,r}\right) r^2\,dr.$$

$f(r)$ ist das Produkt der zwei Funktionen $4\pi n_i r^2$ und $\exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon k\,Tr}\right)$. Mit der Zunahme von r nimmt die erste im Quadrat zu und die zweite exponentiell ab. Man versteht, daß $f(r)$ ein Minimum besitzen kann. Es läßt sich leicht zeigen, daß dieses für $r = \frac{|z_i z_j|\,e^2}{2\,\varepsilon\,kT} = q$ erreicht wird, d.h. bei jenem Abstand, in welchem die elektrostatische Energie doppelt so groß ist wie die thermische Energie kT. q wird von BJERRUM als maximaler Abstand für die Ionenpaarbildung betrachtet. Beim Minimalabstand a berühren sich die zwei Ionen i und j. Es werden nach BJERRUM alle Teilchen mit r zwischen a und q berücksichtigt. Eine Integration zwischen diesen zwei Grenzwerten von $f(r)\,dr$ ergibt die durchschnittliche Wahrscheinlichkeit für die Ionenpaarbildung nach BJERRUM, die mit $1-\alpha$ identisch ist. Man erhält endlich:

$$K = \frac{1-\alpha}{c} = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{|z_i z_j|\,e^2}{\varepsilon\,kT}\right)^3 \int_2^b x^{-4}\exp(x)\,dx$$

$$x = -\frac{z_i z_j\,e^2}{\varepsilon\,kT\,r} \qquad b = \frac{|z_i z_j|\,e^2}{\varepsilon\,kT\,a}$$

Nach FUOSS[4] müssen sich für die Ionenpaarbildung die zwei Partner i und j berühren, d.h. r = konstant = a. Man erhält:

$$K = \frac{4\pi\,Na^3\exp(b)}{3000}.$$

Die angegebenen Beziehungen für die Konstanten gelten in der Annahme, daß die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind, d.h. für sehr kleine Konzentrationen c. In Abb. 1 sind die log-K-Werte als

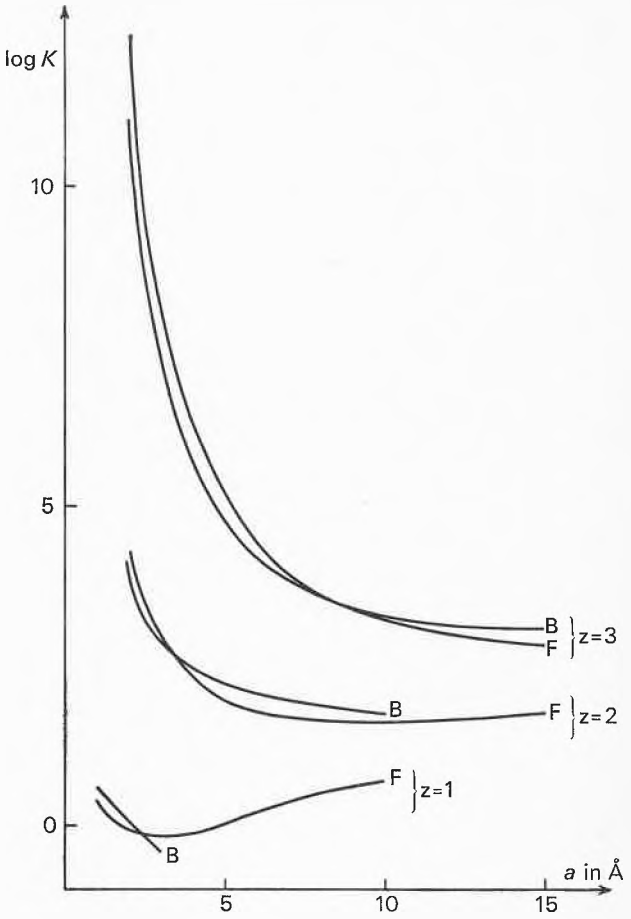


Abb. 1. Berechnete K-Werte nach BJERRUM (B) und nach FUOSS (F) für Ionen entgegengesetzter Ladungen mit $z = 1$, 2 und 3

[3] N. BJERRUM, *Dan. Mat. Fys. Medd. VII* (1926) Nr. 9.

[4] R.M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 5059.

Funktion des Berührungsabstandes a angegeben, die man mit den zwei Beziehungen erhält für entgegengesetzt geladene Ionen mit Ladung 1, 2 und 3. Man erkennt, daß die Unterschiede in den K-Werten bei konstantem a klein sind. Man kann, zur Kontrolle der Theorie, mit den gegebenen Beziehungen aus experimentellen K-Werten den Berührungsabstand a und umgekehrt aus geschätzten a-Werten die Konstante K berechnen. In den meisten Fällen zeigt sich, daß sinnvolle Werte für die berechneten Größen erhalten werden. Sehr eindrücklich sind die Resultate von Fuoss und Kraus[5] mit Tetraisoamylammoniumnitrat in Dioxan-Wasser-Lösungen mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 2,38 und 38. Man erhält dabei eine gute Übereinstimmung, wenn man für a 6,4 Å einsetzt. Die Ionenpaarkonstante ändert dabei zwischen 4 und $5 \cdot 10^{15}$, d.h. um etwa 15 log-K-Einheiten. Die erhaltenen Beziehungen können auch zur Berechnung der Entropie und der Enthalpie der Ionenpaarbildung verwendet werden. Man benützt dabei die einfache Formel von Fuoss und erhält:

$$\Delta S = \frac{\delta \Delta G}{\delta T} = \frac{\delta RT \ln K}{\delta T} = R \ln \frac{4\pi N a^3}{3000} + RT\, b/\theta$$

$$= R \ln K - R\, b\,(1 - T/\theta)$$

$$= 13{,}9 \log a_0 + 2{,}7\, b - 11{,}9 \quad \text{(e.u.)},$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -RT\, b\,(1 - T/\theta) = RT\, b\, 0{,}36$$

$$= 0{,}213\, b \ \text{(kcal M}^{-1}\text{)}$$

$a_0 = a$ in Å.

Für die Berechnungen wurde angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε mit folgender Beziehung[6] wiedergegeben sei:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(-T/\theta) \quad (\varepsilon_0 = 305{,}7;\ \theta = 219).$$

Durch Einsetzen von a_0 und b lassen sich dann leicht theoretische Werte für ΔH und ΔS berechnen.

Man erkennt aus diesen berechneten Daten der Tabelle 1, daß die Bildung von Ionenpaaren endotherm verläuft und auf einen Entropieeffekt zurückzuführen ist. Der Gewinn in Entropie ist besonders frappant, falls die Ladungen der Ionen i und j groß sind. Für a-Werte, die der Bildung eines Komplexions entsprechen, sind die theoretischen ΔS-Beiträge nicht stark von den experimentellen verschieden. So erhält man z.B. für die 1:1-Komplexe von Iminodiacetat[7] mit zweiwertigen Metallionen wie Cu^{2+} und Zn^{2+} $\Delta S = 33$ bzw. 36 e.u. Werden vernünftige Abstände für Ionenpaare gewählt, dann sind die entsprechenden ΔS-Werte viel kleiner. Solche Unterschiede sind aber auch aus den experimentellen Daten ersichtlich. Man kann z.B. die Assoziate von Tripolyphosphat mit zweiwertigen Metallionen wie Cu^{2+}, Co^{2+} [8] und dem zweiwertigen Komplexion $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ vergleichen. Mit den ersten zwei Kationen werden Komplexe und mit dem dritten nur Ionenpaare gebildet. Andere Beispiele der Ionenpaarbildung sind in der Tabelle 3 ersichtlich. Man erkennt in allen Fällen, daß, wie erwartet, ΔH klein und positiv und ΔS positiv aber deutlich kleiner als bei der Komplexbildung ist. Bei Anwendung der experimentellen ΔS-Werte kann man umgekehrt mit den erhaltenen Formeln a berechnen.

Tabelle 1. Berechnete Werte für ΔH und ΔS für die Ionenpaarbildung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen gleicher Ladung z für gegebenen Berührungsabstand a

	z = 1		z = 2		z = 3	
a in Å	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
14,28	0,1	5.6	0.4	9,6	1	18,4
7,14	0,2	2,7	0,8	10,8	1,9	24,3
3,57	0,4	1,2	1,7	17,4	3,8	42,4
2,38	0,6	1,4	2,6	25,7	5,8	66,2
1,78	0,8	2,4	3,4	34,8	7,7	88,8
1,42	1,1	3,7	4,3	44,2	9,6	123,6

(ΔH in kcal M^{-1} und ΔS cal M^{-1} grad^{-1})

Tabelle 2. Assoziation mit Tripolyphosphat. Thermodynamische Daten gültig bei 20 °C und einer Ionenstärke 0,1 $[(CH_3)_4NNO_3]$

	ΔG kcal M^{-1}	ΔH kcal M^{-1}	ΔS cal M^{-1} grad^{-1}	Literatur
Co^{2+}	−10,66	4,5	51,7	[8]
Cu^{2+}	−12,48	4,9	59	[8]
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	− 5,68	1,06	24,6	diese Arbeit

Tabelle 3. Thermodynamische Daten der Ionenpaarbildung

	μ	T	ΔG kcal M^{-1}	ΔH kcal M^{-1}	ΔS cal M^{-1} grad^{-1}	Literatur
$La^{3+} + Fe(CN)_6^{3-}$	0	25	−5,09	2	23,9	[9]
$La^{3+} + Co(CN)_6^{3-}$	0	25	−5,13	1,33	21,7	[10]
$Co(NH_3)_5Cl^{2+} + Py^{4-}$	0,1	20	−3,8	1,14*	16,7	diese Arbeit
$Co(NH_3)_5H_2O^{3+} + SO_4^{2-}$	0	25	−4,9	0	16,4	[11]

* = kalorimetrisch bestimmt
Py^{4-} = Pyrophosphat

[5] R.M. Fuoss und C.A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc. 55* (1933) 1019.
[6] G. Aekerlöf, *J. Amer. Chem. Soc. 54* (1932) 4125; G. Aekerlöf und O.L. Short, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 1241.
[7] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1801.
[8] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1712.

Man bekommt in allen angegebenen Fällen Abstände, die für die entsprechenden Assoziate sinnvoll sind. Das zweiwertige Chloropentamminkobalt(III)ion kann vorzüglich für die Ionenpaarbildung mit Anionen eingesetzt werden. Dies erkennt man aus den Resultaten mit Tripolyphosphat und Pyrophosphat. Es wurden deshalb Versuche unternommen, um die Stabilität der Ionenpaare dieses Kations mit Polyaminocarboxylaten wie Nitrilotriacetat, Äthylendiamin-N,N'-tetraacetat und Diäthylentriamin-N,N',N''-pentaacetat zu bestimmen. Bei den gewählten Konzentrationen konnte *p*H-metrisch keine Assoziation festgestellt werden, d.h. die entsprechenden Konstanten betragen weniger als 100. Dieses etwas unerwarete Resultat läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß der Berührungsabstand wesentlich größer ist als mit den gleich geladenen Polyphosphatliganden. Wie bereits erwähnt, zeigt es sich, daß die elektrostatische Theorie von FUOSS imstande ist, die experimentellen Daten der Ionenpaarbildung zu beschreiben, obwohl wichtige Effekte, wie z.B. die Polarisation und die lokale Dielektrizitätskonstante, nicht berücksichtigt wurden. Es ist noch abzuklären, ob dieser Schluß allgemein oder von begrenzter Gültigkeit ist. Die erhaltenen Beziehungen wurden an wenigen Beispielen verifiziert, in welchen die absoluten Ladungen der Ionen nur bestimmte Werte einnehmen. An den mit der Beziehung von FUOSS erhaltenen Resultaten fällt auf, daß in allen Fällen mit der Zunahme des Berührungsabstandes a die Konstante K zuerst abnimmt, anschließend ein Minimum für $a = \frac{|z_i z_j| e^2}{3 \varepsilon kT}$ (a = 2,39 Å für einwertige, 9,54 Å für zweiwertige und 21,5 Å für dreiwertige Ionen) erreicht, um dann monoton zuzunehmen. a-Werte, die dem Minimum entsprechen, werden in der Tat nur für die nicht leicht untersuchbaren Fälle der Assoziation zwischen ein- oder zweiwertigen Ionen erreicht. Ein solches Verhalten für die K-Werte wurde bis heute experimentell noch nicht nachgewiesen und steht im Gegensatz zur Auffassung[12], daß die Tendenz zur Ionenpaarbildung mit der Zunahme des Berührungsabstandes a rasch abnehmen muß.

G. ANDEREGG

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich

[9] C.W. DAVIES und J.C. JAMES, *Proc. Roy. Soc.* (London) *Ser. A* (1948) 195.
[10] J.C. JAMES und C.B. MONK, *Trans. Faraday Soc. 52* (1965) 680.
[11] F.A. POSEY und H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 15.
[12] z.B. R.A. ROBINSON und R.H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London 1959, S. 552.

Die Radiolyse von Benzol–Brombenzol-Gemischen*

Summary

The radiolysis of benzene-bromobenzene-mixtures

The γ-irradiation of solutions of bromobenzene in benzene gives rise to formation of biphenyl in a yield of 70% related to the diminution of bromobenzene. The postulated reaction scheme allows to calculate both the *G*-value of the diminution of bromobenzene and the concentration of biphenyl, as functions of the dose. In the presence of additives one is able to calculate two quantities: the relative quenching of the additive, compared to bromobenzene and the relative reactivity of the addition reaction of phenylradicals, compared to benzene.

Es wurden Lösungen von Brombenzol (BB) in Benzol (B) in einer γ-Co^{60}-Quelle bestrahlt und sowohl die Brombenzolabnahme [G(-BB)] als auch die Biphenylzunahme [$G(Ø_2)$] als Funktionen der Dosis (D) gemessen. Der G-Wert hat dabei die Bedeutung:

$$\frac{\text{Moleküle}}{\text{100 eV absorbierte Energie}}.$$

Dabei ist festgestellt worden, daß zu 70% Biphenyl entsteht, bezogen auf die Brombenzolabnahme. Der Ausbeutefaktor μ, der das Verhältnis $G(Ø_2)/G$(-BB) darstellt, beträgt somit 0,7 und ist von der Ausgangskonzentration von Brombenzol $(BB)_0$ unabhängig.

Die Brombenzolabnahme gehorcht einem einfachen Reaktionsschema:

Schema 1

B	$\rightsquigarrow$	B*	k_1
B*	$\longrightarrow$	B	k_2
B* + BB	$\longrightarrow$	B + BB*	k_3
BB*	$\longrightarrow$	Produkt	k_{prod}

Mit * versehene Symbole bedeuten angeregte Moleküle der betreffenden Substanz.

Die Berechnung dieses Schemas ergibt unter Anwendung des Stationaritätsprinzips einen Ausdruck für die Brombenzolabnahme von der Form:

$$G(\text{-BB}) = G(\text{B}^*) \left(\frac{1}{\frac{k_2}{k_3 (\text{BB})_0} + 1} \right).$$

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

Das Diagramm 1 zeigt, daß $1/G(\text{-BB})$ eine lineare Funktion von $1/(\text{BB})_0$ ist:

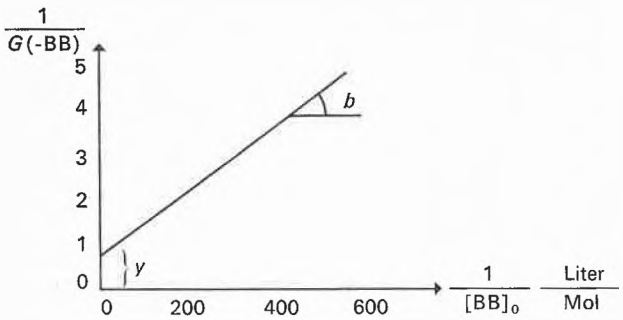


Diagramm 1. $b = 0{,}0073 \pm 0{,}0005$, $y = 0{,}76 \pm 0{,}08$

Aus Steigung b und Achsenabschnitt y der Geraden erhält man zwei, für das System charakteristische Größen:

1. Das Konstantenverhältnis k_3/k_2, das 90 Liter/Mol beträgt. Es stellt das Verhältnis zwischen der Energieübertragung und der Selbstlöschung des aktivierten Benzols dar.
2. Den G-Wert für die Bildung von aktiviertem Benzol, $G(\text{B}^*) = 1{,}4$.

Eine mathematische Behandlung des Schemas 1 führt zu einem Ausdruck für die Brombenzolabnahme von der Form:

$$G(\text{-BB})_{\text{ber}} = G(\text{B}^*)\left(1 - \frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0 + k_2} + \frac{k_2 k_3 D\, G(\text{B}^*)}{2(k_3(\text{BB})_0 + k_2)^2}\left(\frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0 + k_2} - 1\right)\right).$$

Diagramm 2 zeigt den Verlauf des G-Wertes der Brombenzolabnahme $G(\text{-BB})$ mit der Dosis am Beispiel von 5% Brombenzol in Benzol. Die Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die ausgezogene Linie ist die berechnete Gerade.

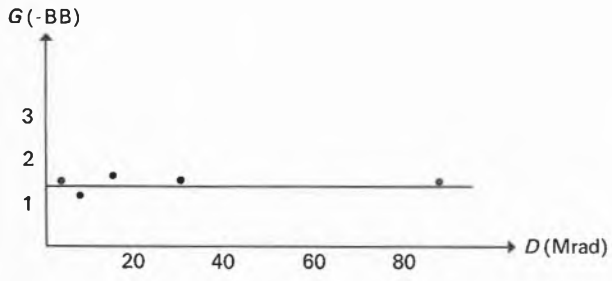


Diagramm 2

Zur Berechnung der Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis im System Benzol–Brombenzol mußte der Tatsache Rechnung getragen werden, daß der G-Wert der Biphenylbildung mit steigender Dosis abnimmt. Man erreicht dies durch eine Modifikation des Schemas 1, die jedoch die Brombenzolabnahme nicht beeinflußt:

Schema 2. Ersatz der Reaktion k_{prod} in Schema 1 durch die Reaktionen:

$$\begin{aligned} \text{BB}^* &\rightarrow \text{Ø}_2 && k_4 \\ \text{BB}^* &\rightarrow \text{P} && k_{4'} \\ \text{BB}^* + \text{P} &\rightarrow \text{P}' && k_5 \end{aligned}$$

In diesem Schema wird aus angeregtem Brombenzol außer Biphenyl ein Produkt P gebildet, mit dem es im Verlauf der Bestrahlung zu P′ reagiert.

Die Berechnung des Schemas 2 ergibt eine Formel für die Konzentration von Biphenyl als Funktion der Dosis, in der das unbekannte Konstantenverhältnis $k_5/k_{4'}$ vorkommt. Für eine bestimmte Brombenzol-Ausgangskonzentration wurde dieses Verhältnis durchvariiert, bis die berechnete Kurve mit der gemessenen übereinstimmte. Auf diese Weise wurde $k_5/k_{4'}$ zu 74 Liter/Mol ermittelt. Wir stellten fest, daß das Verhältnis $k_5/k_{4'}$ von der Brombenzol-Ausgangskonzentration unabhängig ist. Somit konnte die Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis für einen Konzentrationsbereich berechnet werden, der sich von 0,1 bis 5 Gew.-% Brombenzol in Benzol erstreckt.

Die Formel für die Berechnung der Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis bei Brombenzolausgangskonzentrationen, die über 2 Gew.-% liegen, ist die folgende:

$$(\text{Ø}_2)_{\text{ber}} = 0{,}7\, G(\text{B}^*) D \left(1 - \frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0} + \frac{k_2 G(\text{B}^*) D}{2k_3(\text{BB})_0^2}\left(\frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0} - 1\right)\right) - 0{,}09 \cdot 0{,}065 \cdot G(\text{B}^*)^2 D^2 \ (\text{in } \mu\text{Mol/g}).$$

Das Diagramm 3 zeigt am Beispiel von 5 Gew.-% Brombenzol in Benzol die Übereinstimmung der gemessenen Werte (Punkte) und der berechneten Kurve:

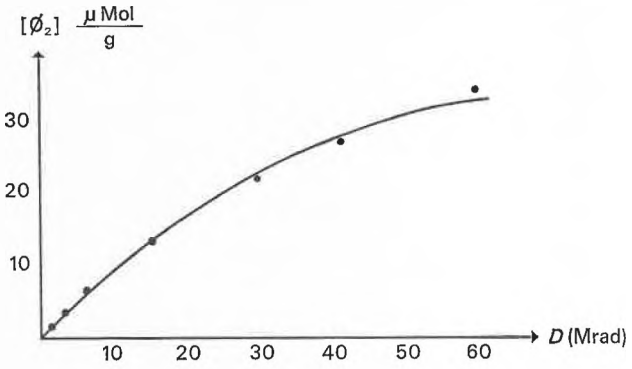


Diagramm 3

Wir haben nun den Einfluß verschiedener Additive auf die Radiolyse benzolischer Lösungen von Brombenzol untersucht und festgestellt, daß die meisten Additive nicht spezifisch reagieren, d. h. daß sie sowohl als Lösch-

substanzen als auch als Radikalfänger auftreten. Der Zusatz von Additiven zum System Benzol–Brombenzol erfordert als Modifikation des Schemas 2 den Ersatz der Reaktion k_4 durch die beiden Reaktionen:

$$\begin{aligned} BB^* &\rightarrow Ø. + Br \quad k_{4''} \\ Ø. + B &\rightarrow Ø_2 \quad k_{4'''} \end{aligned}$$

Neu hinzu treten die beiden Reaktionen:

$$\begin{aligned} S + B^* &\rightarrow \text{Produkt} \quad k_6 \\ S + Ø. &\rightarrow Ø\text{-}S \quad k_7 \end{aligned}$$

wobei Ø. ein Phenylradikal, Br eine nicht näher identifizierte Bromspezies, S einen Scavenger und Ø-S einen phenylierten Scavenger bedeuten.

Rechnet man, wieder unter Anwendung des Stationaritätsprinzips, dieses Schema durch, so wird ein Ausdruck für die reziproke Brombenzolabnahme als lineare Funktion der Ausgangskonzentration des Zusatzes S erhalten:

$$1/G(\text{-BB}) = 1/G(B^*) \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_3(BB)_0} + \frac{k_6(S)_0}{k_3(BB)_0}\right).$$

Trägt man $1/G(\text{-BB})$ gegen $(S)_0$ auf, so erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt y und der Steigung b, deren Quotient b/y folgende Beziehung liefert:

$$b/y = \frac{k_6/k_3}{k_2/k_3 + (BB)_0}.$$

Da das Verhältnis k_2/k_3 bekannt ist, kann das Konstantenverhältnis k_6/k_3 berechnet werden. Dieses Verhältnis stellt eine relative Größe dar, die als Maß für die Löschfähigkeit des Zusatzes benutzt werden kann.

In der Tabelle 1 sind einige Zusatzsubstanzen und deren auf diese Weise ermittelten k_6/k_3-Werte zusammengestellt.

Tabelle 1. k_6/k_3-Werte für verschiedene Löschsubstanzen bei 25 °C

Löschsubstanz	k_6/k_3
Benzophenon	0,5
Naphthalin	0,6
Anthracen	5,8
NO	1,7
N_2O	0,02

Eine Zusatzsubstanz, die als Löscher reagiert, also als Konkurrenz des Brombenzols auftritt, verhindert die Brombenzolabnahme und verringert dadurch die Biphenylzunahme.

$\Delta G(Ø_2)^q$ sei die Abnahme von $G(Ø_2)$ bedingt durch die Löscheigenschaften der Zusatzsubstanz.

Eine Zusatzsubstanz, die als Scavenger reagiert, also Phenylradikale abfängt, bewirkt ebenfalls, daß $G(Ø_2)$ kleiner wird.

$\Delta G(Ø_2)^s$ sei die Abnahme von $G(Ø_2)$ bedingt durch die Scavengereigenschaften der Zusatzsubstanz.

$\Delta G(Ø_2)^t$ wird gemessen und bedeutet die totale Abnahme von $G(Ø_2)$ in Anwesenheit einer Zusatzsubstanz. Es gilt:

$$\Delta G(Ø_2)^s = \Delta G(Ø_2)^t - \Delta G(Ø_2)^q.$$

$\Delta G(Ø_2)^s$ in Prozent entspricht dem Bruchteil der Phenylradikale in Prozent, der mit dem Scavenger reagiert.

Nun erhält man aus den beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} Ø. + B &\rightarrow x.\,Ø_2 \quad k_{4'''} \\ Ø. + S &\rightarrow (1-x)\,Ø\text{-}S \; k_7 \end{aligned}$$

folgende Beziehung:

$$(1-x)\,100 = \left(\frac{(k_7/k_{4'''})\,(S)_0}{(k_7/k_{4'''})\,(S)_0 + (B)}\right) \cdot 100.$$

Die linke Seite dieser Gleichung entspricht wieder dem Bruchteil der Phenylradikale in Prozent, der mit dem Scavenger reagiert, ist also gleich $\Delta G(Ø_2)^s$ in Prozent.

Daraus kann das Verhältnis $k_7/k_{4'''}$ berechnet werden. Es stellt die relative Reaktivität der Zusatzsubstanz gegenüber Phenylradikalen dar. In der Tabelle 2 sind für einige Zusatzsubstanzen die so ermittelten $k_7/k_{4'''}$-Werte zusammengestellt:

Tabelle 2. Relative Reaktivität einiger Substanzen gegenüber Phenylradikalen

Substanz	Relative Reaktivität berechnet	Literaturwert
Benzophenon	17	11*
Naphthalin	23	24
Anthracen	800	820*
Cyclohexen	20	–

* Gilt für Methylradikale.

Die Literaturwerte wurden mittels der Methode der Pyrolyse von Peroxyden erhalten, d. h. die Bestimmung ist in diesem Falle auf die Pyrolysetemperatur beschränkt.

Mit der vorgezeigten Methode ist eine Bestimmung der relativen Reaktivität innerhalb eines weiten Temperaturbereiches möglich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

Renato Siegrist und Tino Gäumann

Institut de chimie physique de l'ÉPUL,
Avenue des Bains 31, 1007 Lausanne

Photochemie eines Pentadienaldehyds*

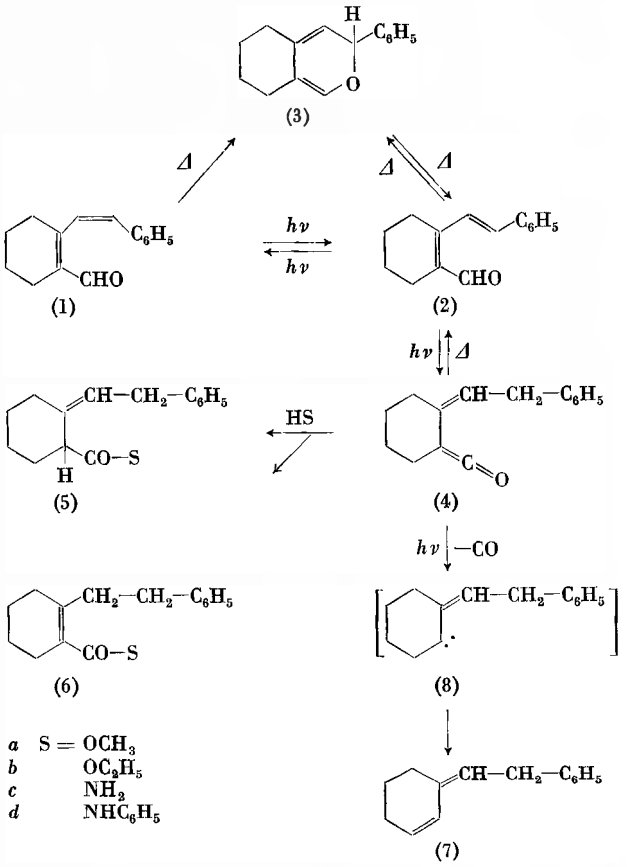
Summary

Irradiation of pentadienaldehyde (1) or (2) leads to ketene (4) in high yield through a 1,5-hydrogen shift. The ketene (4) itself is photolabile forming hydrocarbon (7) by loss of carbon monoxide upon further irradiation. At room temperature ketene (4) reverts to starting pentadienaldehyde (2) in a thermal (1,5)-sigmatropic rearrangement.

Wie an anderer Stelle mitgeteilt[1], konnte kürzlich gezeigt werden, daß die oberhalb 60° verlaufende thermische *cis-trans*-Isomerisierung des substituierten Pentadienaldehyds (1) → (2) über die bizyklische α-Pyranform (3) verläuft. Diese läßt sich zwar nicht direkt in meßbarer Konzentration nachweisen, sie kann jedoch als Diels-Alder-Addukt mit TCNE abgefangen werden.

In der Erwartung, das Pyran (3) durch Lichteinwirkung bei tiefer Temperatur darstellen zu können[2], wurde der Aldehyd (1) bzw. (2) in einem Pyrexgefäß bei −70° bestrahlt. In Äther oder CCl_4 tritt hierbei rasche *cis-trans*-Isomerisierung ein. Im photostationären Gleichgewicht beträgt der Anteil an *trans*-Aldehyd (2) je nach der Natur des Lösungsmittels zwischen 80 und 90%. Bei längerem Bestrahlen bildet sich aus dem Aldehydgemisch ein einheitliches Photoprodukt, das beim Erwärmen auf Zimmertemperatur in quantitativer Reaktion *trans*-Aldehyd (2) zurückliefert. Das labile Photoprodukt läßt sich bei −20° als blaßgelbes Öl isolieren, welchem auf Grund der spektralen Daten und der chemischen Umsetzungen die Ketenstruktur (4) zugeordnet werden kann [IR-Spektrum (CCl_4): 2100 cm^{-1} (C=C=O); NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 1{,}4$ bis 2,0 m, 4H (gesättigte CH_2), 2,0 bis 2,6 m, 4H (*allyl*-CH_2), 3,30 *d*, 2H und 5,38 *t*, 1H ($J = 7$ Hz) (=CH–CH_2–), 7,15 *s*, breit, 5H (Phenyl-H); UV-Spektrum (Äther): Endabsorption unterhalb 280 nm]. Werden während oder nach der Bestrahlung H-aktive Verbindungen, wie Alkohole oder Amine, zugesetzt, so bildet sich ein Gemisch der durch 1,2- und 1,4-Addition entstandenen Addukte (5) und (6); hierbei überwiegt jeweils das unkonjugierte Isomere (5). Auf diese Weise sind die Ester bzw. Säureamide (5, *a–d*) und (6, *a–d*) dargestellt worden[3].

Bestrahlung einer ätherischen Lösung des Ketens (4) während längerer Zeit mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners liefert ein sauerstofffreies Produkt der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$ in einer Ausbeute von 42%. Die Struktur (7) für diese Verbindung ergibt sich aus



den spektroskopischen Daten [UV-Spektrum: λ_{max}^{EtOH} 238 nm, $\varepsilon = 23000$; NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 1{,}5$ bis 1,9 m, 2H (gesättigte CH_2), 2,0 bis 2,5 m, 4H (*allyl*-CH_2), 3,42 *d*, 2H und 5,25 *t* (breit), 1H ($J = 7{,}8$ Hz) (=CH–CH_2–), 5,6 bis 6,7 breit, 2H (–CH=CH–), 7,15 *s*, 5H (Phenyl-H)] sowie aus ihrer Überführung in authentisches 2-Phenyläthyl-cyclohexan[4] bei der Hydrierung über Palladium auf Kohle. Die Bildung des Olefins (7) aus dem Keten (4) läßt sich erklären durch photolytisch bewirkte Decarbonylierung, wobei möglicherweise intermediär das Carben (8) auftritt[5].

Auffallend sind die milden Bedingungen, unter welchen der Aldehyd (2) aus dem Keten (4) zurückgebildet wird. Für diese thermische (1,5)-sigmatropische Reaktion, welche über mehrere Halbwertszeiten streng nach der ersten Ordnung verläuft, werden in Äther bei 3,2°, 16,5° und 30,2° Geschwindigkeitskonstanten von 0,816, 2,87 und $10{,}96 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} gemessen. Daraus berechnen sich die folgenden Aktivierungsparameter: $\Delta H^{\neq} = 16{,}6 \pm 0{,}5$ kcal Mol^{-1}; $\Delta S^{\neq} = -17{,}5 \pm 1{,}5$ e.E. Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie ist charakteri-

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Vorläufige Mitteilung.

[1] P. SCHIESS, H. L. CHIA und CHR. SUTER, *Tetrahedron Letters 1968*, 5747.

[2] K. R. HUFFMAN und E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5629.

[3] Alle erwähnten, bei Zimmertemperaturen stabilen, neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte.

[4] Dargestellt durch Grignard-Addition von Phenyläthylbromid an Cyclohexanon, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrierung.

[5] Vgl. hierzu: C. D. GUTSCHE und J. W. BAUM, *Tetrahedron Letters 1965*, 2301.

stisch für einen intramolekularen Reaktionsverlauf. Der im Vergleich zu 1,5-Wasserstoffverschiebungen in andern *cis*-Dienylsystemen[6] bemerkenswert niedrige Wert der Aktivierungsenthalpie läßt sich erklären durch den hohen im kumulierten Doppelbindungssystem des Edukts gespeicherten Energiebetrag[7].

Der Firma J. R. Geigy AG sowie dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 5037-2) sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt.

P. SCHIESS und CHR. SUTER

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

[6] W. R. ROTH, *Chimia 20* (1966) 229.

[7] Vgl. z.B. die thermische Isomerisierung von 2,6-Dimethyloctatrien-2,3,5 zu 2,6-Dimethyloctatrien-2,4,6 bei 115° (K. J. CROWLEY, *Proc. Chem. Soc. 1964*, 17).

Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen*

Summary

The determination of Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in rocks by instrumental neutron activation analysis is described. The method involves a reactor irradiation with a pneumatic transfer system, a measurement of the γ-ray spectrum with a NaJ-crystal and a least square analysis of the spectrum by computer; each step takes at most a few minutes, and no chemical reprocessing is required. Details of the method and some typical results are given.

Einleitung

Die Aktivierungsanalyse ist eine Methode der Elementaranalyse, bei der das nachzuweisende Element einer Kernreaktion unterworfen wird. Die Größe der dabei induzierten Radioaktivität ist ein Maß für die Menge des gesuchten Elementes.

Falls eine Probe mehr als ein Element enthält, stellt sich das Problem, die gesuchte Aktivität von den übrigen Aktivitäten zu trennen, was auf zwei Arten geschehen kann: Entweder macht man von den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der verschiedenen Radionuklide Gebrauch und trennt diese auf chemischem Wege oder man stützt sich auf die unterschiedlichen physikalischen Charakteristiken der von den verschiedenen Radionukliden emittierten Strahlung und versucht, eine bestimmte Strahlung selektiv in Gegenwart aller übrigen Strahlung zu erfassen; für diese letzte Methode hat sich der Begriff der instrumentellen Aktivierungsanalyse eingebürgert.

Die instrumentelle Aktivierungsanalyse besitzt zwei Merkmale, welche der chemischen Methode fehlen: Erstens kann sie ohne Auflösen der Probe durchgeführt werden, d.h. sie arbeitet zerstörungsfrei, und zweitens ist sie wegen des Wegfallens aller chemischen Operationen in bezug auf die Arbeitszeit weniger aufwendig.

Von den vielen physikalischen Eigenschaften, welche zur Charakterisierung und zur Unterscheidung der induzierten Radioaktivität zur Verfügung stehen, werden in der Praxis der instrumentellen Aktivierungsanalyse – abgesehen von Spezialfällen – nur die Halbwertszeit und die Energie der emittierten γ-Strahlung gebraucht. Diese beiden Größen gestatten im Prinzip eine eindeutige Charakterisierung eines Radionuklides.

Bestrahlung, Messung und Berechnung

Bei der Bestrahlung von Gesteinsproben treten gewisse interessante Isotope mit Halbwertszeiten von nur einigen Minuten auf, was eine Messung der Proben sehr kurz nach Bestrahlungsende bedingt. Um dies sicherzustellen, haben wir ein pneumatisches Transfersystem gebaut[1], mit dem wir die Probe aus dem Laboratorium direkt in die Bestrahlungsposition des Saphir-Reaktors und von dort wieder in das Laboratorium zurückschießen können. Die Probe braucht für die 120 m lange und 10 m Höhendifferenz aufweisende Strecke eine Laufzeit von 7 sec. Die Bestrahlungskapsel wird nach ihrer Rückkehr ins Laboratorium zur Entnahme der Proben geöffnet. Das erfolgt so schnell, daß mit der Zählung der Probe bereits 45 sec nach Bestrahlungsende begonnen werden kann.

Die Energien und Intensitäten der emittierten γ-Strahlung wurden mit einem Mehrkanalanalysator registriert, welcher mit einem NaJ-Kristall ausgerüstet war. Abb. 1 zeigt das γ-Spektrum eines bestrahlten Meteoriten. Die an und für sich energiemäßig sehr scharf definierte γ-Strahlung erscheint darauf als Linien mit einer recht beträchtlichen Breite. Diese Linienverbreiterung ist apparativ bedingt und bedeutet eine Verschlechterung der experimentellen Voraussetzungen. Um trotzdem ein Maximum an Informationen aus unseren γ-Spektren zu erhalten, wurde eine mathematische Methode (die lineare Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate[2]) zu Hilfe gezogen. Dabei geht man von der Tatsache aus, daß bei einem komplexen Spektrum

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Vorläufige Mitteilung.

[1] A. WYTTENBACH, H. WEITZE und H. DULAKAS, Die pneumatische Bestrahlungsanlage (Rohrpost) Radiochemie-Saphir, interner Bericht *TM-CH-98* (1968).

[2] E. SCHONFELD, Alpha—a computer program for the determination of radioisotopes by least-squares resolution of the gamma-ray spectra, ORNL-*3810* (1965).

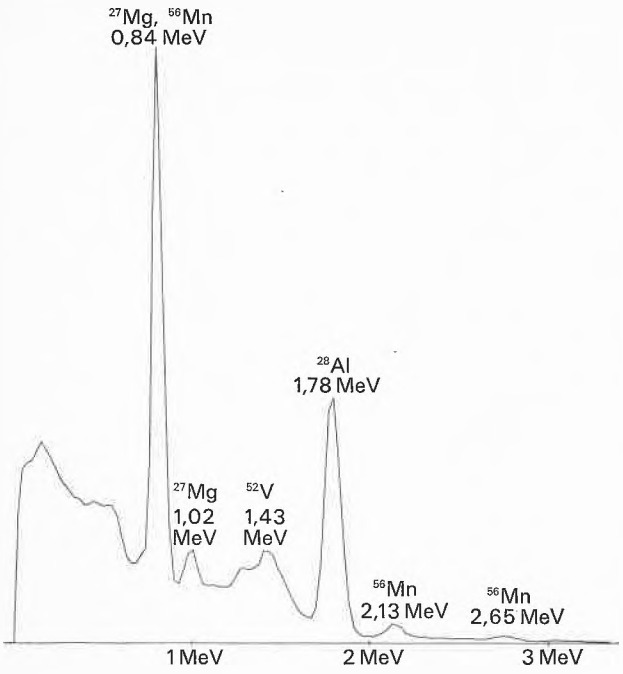


Abb. 1. γ-Spektrum einer bestrahlten Gesteinsprobe
Probe: Bruderheim, 23 mg
Bestrahlungsdauer: 10 sec
Meßbeginn: 6 min nach Bestrahlungsende
Meßdauer: 1 min

der Inhalt eines jeden Kanals durch die lineare Summe der Einzelkomponenten gegeben ist:

$$z_i = a_i A + b_i B + \ldots$$

mit z_i = Impulszahl des komplexen Probespektrums im i-ten Kanal,
a_i = Impulszahl des Bibliotheksspektrums der Komponente a im i-ten Kanal,
A = Verhältnis der Menge der Komponente a im Probespektrum zu ihrer Menge im Bibliotheksspektrum,

z ist die gemessene Größe,
$a, b, c \ldots$ sind vorzugeben, und
$A, B, C \ldots$ sind die gesuchten Größen.

Falls die Anzahl i der Kanäle gleich groß wie die Anzahl der Komponenten ist, kann das resultierende Gleichungssystem exakt gelöst werden. Im allgemeinen ist jedoch die Anzahl der Komponenten kleiner als die Anzahl der Kanäle; das resultierende Gleichungssystem ist somit überbestimmt. Die Größen $A, B, C \ldots$ werden dann durch die Ausgleichsrechnung bestimmt, wodurch auch die statistische Unsicherheit, mit der z bzw. $a, b, c \ldots$ behaftet sind, berücksichtigt werden kann.

Diese Auswertungsmethode ist recht empfindlich. Abb. 2 zeigt die Differenzen, welche zwischen dem gemessenen und dem von der Rechenmaschine als beste Lösung ermittelten Spektrum bestehen. Diese sind derart mit der zu erwartenden statistischen Unsicherheit normiert, daß ein Quotient von etwa 1 entstehen sollte. Dies wird im oberen Differenzspektrum nicht erreicht. Der Grund liegt darin, daß zwei im Probespektrum vorhandene Komponenten (La und Eu) übersehen wurden, da sie in der betreffenden Probe (Zementmehl) nur einen

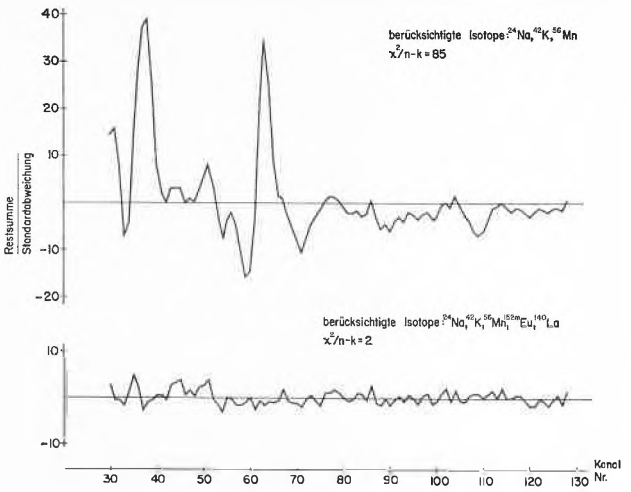


Abb. 2. Differenzspektrum

kleinen Bruchteil der Gesamtaktivität darstellen und außerdem hier nicht *a priori* zu erwarten sind. Nach der Identifizierung der fehlenden Isotope konnten diese in die Auswertung mit eingeschlossen werden, wodurch die Übereinstimmung zwischen dem experimentell gemessenen Spektrum und der von der Rechenmaschine vorgeschlagenen Lösung die statistisch erwartete Güte erreicht (unteres Differenzspektrum).

Die erfolgreiche Durchführung der Zerlegung von γ-Spektren setzt eine sehr große Stabilität des verwendeten γ-Spektrometers voraus. Darunter ist die Forderung zu verstehen, daß eine bestimmte γ-Linie immer genau an derselben Stelle eines Spektrums erscheint, unabhängig von allen Einflüssen, welche dieser Stabilität entgegenwirken, wie Differenzen in der Zählrate zwischen zwei Präparaten, Schwankungen in der Temperatur, usw. Bei uns wurde dafür ein neuartiger Stabilisator entwickelt[3, 4], der sicherstellt, daß eine γ-Linie mit einem

Tabelle 1. Bei der Aktivierungsanalyse von Gesteinen häufig auftretende Isotope

Aktiviertes Element	Gemessenes Isotop	Halbwertszeit	E_γ (MeV)	Aktivität*
Al	^{28}Al	2,24 m	1,78	150
V	^{52}V	3,76 m	1,44	1000
Ti	^{51}Ti	5,8 m	0,32	0,4
Ca	^{49}Ca	8,8 m	3,1	0,13
Mg	^{27}Mg	9,5 m	0,84	1,0
Mn	^{56}Mn	2,58 h	0,84	100
K	^{42}K	12,5 h	1,53	0,02
Na	^{24}Na	15,0 h	1,37	0,6

* Aktivität pro Gramm bestrahltes Element im Photopeak bei Bestrahlungsende nach einer Bestrahlung von 10 sec in einem Fluß von $1{,}6 \cdot 10^{12}$ n cm^{-2} sec^{-1} (in Einheiten von 10^7 c.p.m.).

[3] A.M. Comunetti, *Nucl. Instr. Methods 37* (1965) 125.
[4] A. Wyttenbach, A.M. Comunetti und H. Weitze, Erfahrungen mit einem stabilisierten γ-Spektrometer, interner Bericht *TM-CH-92* (1967).

Tabelle 2. Referenzprobe W-1 (Diabas)

Element		Na	Mg	Al	Ca	V	Mn
Literaturwert (Zitat)		1,60%[5]	3,93%[5]	7,91%[5]	7,80%[5]	246 p.p.m.[6]	1328 p.p.m.[7]
Mittelwert, exp.		1,63%	3,72%	7,92%	7,63%	256 p.p.m.	1345 p.p.m.
Anzahl Proben		4	4	11	4	4	4
σ_{rel}, exp.	(%)	± 1,7	± 7,5	± 2,3	± 1,1	± 2,4	± 0,9
Abweichung, rel.	(%)	+ 1,9	− 5,3	+ 0,2	− 2,8	+ 4,0	+ 1,3
σ_{rel}, theor.	(%)	± 1,1	± 12	± 0,5	± 5,8	± 5,0	± 1,0

Einwaagen: etwa 10 mg
Bestrahlungsdauer 10 sec für Mg, Al, Ca, V
30 sec für Na, Mn
Neutronenfluß: $1{,}6 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} sec^{-1}

σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe, ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes

Tabelle 3. Meteorit Elenovka (L-Chondrit)

Element		Na	Mg	Al	Ca	V	Mn
Gehalt, exp.		0,733%	16,3%	1,17%	1,0%	75 p.p.m.	2725 p.p.m.
σ_{rel}, exp.	(%)	± 1,3	± 1,1	± 1,0	± 11	± 1,9	± 0,9
σ_{rel}, theor.	(%)	± 0,8	± 3	± 0,9	± 20	± 5,5	± 0,4

Anzahl der Proben: 4
Einwaagen: etwa 20 mg
Bestrahlungsdauer: 10 sec für Mg, Al, Ca, V
30 sec für Na, Mn
Neutronenfluß: $1{,}6 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} sec^{-1}

σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe, ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes

Tabelle 4. Zementrohmehl

Element		Na	Mg	Al	K	Ca	V	Mn
Gehalt, exp.		175 p.p.m.	0,78%	0,736%	0,51%	30,9%	16 p.p.m.	296 p.p.m.
σ_{rel}, exp.	(%)	± 0,7	± 16	± 2,2	± 0,6	± 0,9	± 9	± 0,8
σ_{rel}, theor.	(%)	± 2,2	± 16	± 1,0	± 1,4	± 1,0	± 17	± 0,5

Anzahl der Proben: 4
Einwaagen: etwa 20 mg
Bestrahlungsdauer: 30 sec für Mg, Al, Ca, V, Mn
20 min für Na, K
Neutronenfluß: $1{,}6 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} sec^{-1}

σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe, ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes

Spielraum von nur 7/100 Kanälen an immer derselben Stelle des Spektrums auftritt.

Zwei Gruppen von Größen bestimmen die Nuklide, welche nach einer Bestrahlung von Gesteinsproben zum γ-Spektrum beitragen: einerseits die in der Probe vorkommenden Elemente und ihr mengenmäßiges Verhältnis zueinander und anderseits kernphysikalische Größen, wie Isotopenhäufigkeit, Einfangsquerschnitt, Halbwertszeit und Zerfallsschema. Tabelle 1 zeigt die hier interessierende Größe, welche sich aus den Kerndaten herleitet, nämlich die Aktivität pro Gramm des bestrahlten Elementes. Diese Größe schwankt sehr stark, was bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Methode nicht für jedes Element gleich groß ist.

Resultate und Diskussion

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2 bis 4 zusammengestellt. Tabelle 2 zeigt unsere Resultate von der Analyse des Gesteinsstandards W-1. Dabei ist σ die Standardabweichung einer Einzelprobe, ausgedrückt in Prozenten des Mittelwertes, und zwar bezeichnet σ (experimentell) die im effektiven Experiment erzielten Werte, während σ (theoretisch) die Werte bezeichnet, welche allein auf Grund der Zählstatistik erhalten werden sollten. Die gefundenen experimentellen Standardabweichungen sind vertretbar klein, mit Ausnahme derjenigen des Mg, dessen Bestimmung durch Mn gestört wird. Die Abweichung zwischen dem experimentellen Wert und dem Literaturwert ist nur im Falle des V wesentlich größer als die experimentelle Streuung eines Einzelwertes, was wir als Beweis dafür nehmen möchten, daß die Methode frei von systematischen Fehlern ist.

[5] C.O. Ingamells und N.H. Suhr, *Geochim. Cosmochim. Acta 27* (1963) 897–910.
[6] D.M. Kemp und A.A. Smales, *Anal. Chim. Acta 23* (1960) 397–410.
[7] O. Johansen und E. Steinnes, *Anal. Chim. Acta 40* (1968) 201–5.

Tabelle 3 zeigt die Resultate für einen Steinmeteoriten; hier liegen keine zuverlässigen Vergleichsanalysen vor, so daß wir uns auf eine Angabe der Reproduzierbarkeit (ausgedrückt durch die experimentelle relative Standardabweichung) beschränken müssen. Die erzielte Reproduzierbarkeit darf für die Elemente Na, Al und Mn als ausgezeichnet angesehen werden. Interessant ist die Feststellung, daß die Mg-Bestimmung hier besser gelingt als im Diabas W-1, weil das Verhältnis von Mg zu Mn im Meteoriten günstiger liegt. Ca liegt mit seinem Gehalt von etwa 1% offensichtlich an der Empfindlichkeitsgrenze.

Ganz anders liegen die Dinge schließlich beim Zementrohmehl, dessen Daten in Tabelle 4 wiedergegeben sind. Hier ist ein hoher Ca-Gehalt mit einem tiefen Mn-Gehalt kombiniert, was zu einer sehr guten Reproduzierbarkeit bei der Ca-Bestimmung führt. Bei dieser Probe gelingt auch die Bestimmung von Na, Al, K und Mn mit einer guten Reproduzierbarkeit.

A. Wyttenbach und H. Dulakas

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung
Würenlingen (Schweiz)

Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent*

Summary

A new separation method for elements is proposed which is based on redox exchange on mercury. This method can be very selective. Its application to the separation of silver is described.

A. Principe

Partant des travaux effectués notamment par Meinke et coll.[1] sur les échanges analgamiques, nous avons développé une méthode de séparation rapide et sélective, consistant à réduire l'élément à extraire à l'état métallique et à l'amalgamer. L'extraction de l'or et du platine peut se faire par simple agitation de la phase aqueuse contenant leurs ions en présence de mercure métallique, ce dernier état à la fois solvant et réducteur[2]. L'argent n'est réduit quantitativement par le mercure qu'en présence d'un complexant de ce dernier, dont le rôle est d'abaisser le potentiel redox du couple Hg^{2+}/Hg^0. Pour que la réduction et par là même l'extraction soit quantitative, il faut que la différence de potentiel $\Delta E = E^{Ag} - E^{Hg}$ soit au moins de 0,1 v.

Nous avons étudié l'extraction de l'argent dans les milieux suivants : OH^-, chlorure, acétate, ammoniaque, thiocyanate, EDTA et éthylènediamine.

Conditions de l'expérience

- $|Ag^+|_t = 0{,}2$ à 20 μ g/ml.
- Volume de la phase aqueuse : 0,5 à 9 ml.
- Volume de la phase mercurique : 0,3 à 0,5 ml.
- Agitation mécanique (vibreur du type «Chémap») ou manuelle.

Pour chaque milieu nous avons fait une étude théorique, comprenant une détermination des $\alpha_{M(L)}$ selon Ringbom[3] (mesure du degré de complexation du cation du métal M par un ligand L) et la détermination des potentiels redox de l'argent et du mercure. L'extraction de l'argent par le mercure est quantitativement possible dans les divers milieux complexants étudiés. La vitesse d'extraction ne dépend pratiquement pas de la quantité d'argent à extraire, mais elle varie fortement avec la concentration en complexant. En milieu bromure 1 M par exemple, l'argent est quantitativement extrait après moins de 15 sec, alors qu'en milieu bromure $5 \cdot 10^{-2}$ M il faut environ 10 min.

La sélectivité de la méthode est grande. Pour empêcher les cations des métaux dont le potentiel redox est proche de celui de l'argent d'être réduits, il suffit de les complexer fortement en même temps que le mercure. Si plusieurs éléments ont été amalgamés, on peut les réextraire sélectivement de la phase mercurique par réoxydation, ce qui permet en même temps leur dosage chimique ou physico-chimique. La réextraction de l'argent est possible quantitativement en milieu complexant cyanure (complexant fort de Ag^+) ou thiocyanate 6 M et plus, en présence d'un oxydant qui peut être soit du mercure ionique, soit de l'oxygène. La vitesse de réextraction dépend également de la concentration du complexant, elle est de 30 sec en milieu CN^- 2 M ou SCN^- 9 M.

B. Applications

1. *Dosage de l'argent dans une galène* (minerai à base de sulfure de plomb).

On procède de la manière suivante :

- Mise en solution du minerai dans l'acide chlorhydrique concentré.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Einsiedeln am 28. September 1968.

[1] W. W. Meinke et coll., *Talanta 3* (1959) 298.

[2] E. Loepfe, D. Monnier et W. Hærdi, *Z. anal. Chem. 221* (1966) 109.

[3] A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, 1963.

- Ajustage du *p*H à environ 7.
- Adjonction d'EDTA, complexant du plomb permettant de le solubiliser et en même temps d'abaisser son potentiel redox, afin d'éviter sa réduction par le mercure.
- Extraction de l'argent en présence d'éthylènediamine, complexant de Hg^{+2}.
- Réextraction de l'argent amalgamé en milieu CN^- 2 M ou SCN^- 9 M, en présence d'oxygène.
- Dosage de l'argent par activation neutronique, ou par absorption atomique.

2. *Dosage de l'argen dans un alliage d'or jaune* (or – argent – cuivre).

- Mise en solution dans l'eau régale (HNO_3/HCl 1:3). L'excès de HNO_3 est décomposé par un excès de HCl concentré.
- Ajustage du *p*H à environ 4.
- Extraction simultanée de l'or et de l'argent par le mercure en milieu Cl^- 1,2 M. La goutte de mercure est lavée successivement avec une solution de Cl^- 1,2 M et avec une solution de NH_4OH 0,1 M. Le cuivre reste en solution.
- Réextraction de l'argent amalgamé en milieu SCN^- 9 M; l'or reste dans l'amalgame. L'or peut être réextrait en milieu CN^- 2 M, en présence de mercure ionique ou d'oxygène. L'argent et l'or sont dosés dans les solutions de réextraction, soit par activation neutronique, soit par absorption atomique.

C. Conclusion

En choisissant des complexants plus forts du mercure (par exemple I^-), il est possible d'appliquer cette méthode de séparation à des éléments ayant un potentiel redox plus bas que l'argent (cuivre, bismuth[4]). Les éléments moins nobles, tels que par exemple le plomb, doivent être réduits par un couple réducteur (par exemple Cr^{+3}/Cr^{+2}) pour être extraits ensuite par le mercure. En choisissant judicieusement le réducteur et le milieu, et en opérant si nécessaire une réextraction, il est possible de rendre cette méthode très sélective, même pour des éléments moins nobles que l'argent.

A. BAUMGARTNER, W. HÆRDI et D. MONNIER
Institut de Chimie Minérale et de Chimie Analytique de l'Université, Ecole de Chimie, 1211 Genève 4

[4] D. MONNIER, P. GROSS et W. HÆRDI, *Z. anal. Chem. 236* (1968) 519.

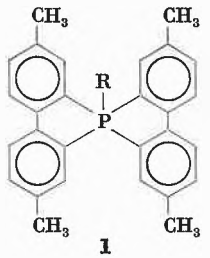
Pseudorotationen bei spirozyklischen Phosphoranen*

Summary

The free energies of activation of the pseudorotational processes in some organyl-bis-(4.4′-dimethyl-2.2′-biphenylylen)-phosphoranes are evaluated by temperature-dependent ^{1}H-NMR-spectroscopy. The energy barriers range from $\Delta F^{\neq}_{-48°} = 11.9$ kcal/mol (organyl = β-naphthyl) to $\Delta F^{\neq}_{+54°} = 17.1$ kcal/mol (organyl = α-naphthyl) and show significant dependence on the steric requirements of the organyl-group. By combining these results with other published work it is shown, that the most stable conformations of these phosphoranes are chiral trigonal bipyramids which equilibrate over a tetragonal pyramidal transition state.

Polarimetrische Untersuchungen haben gezeigt, daß *Bis-(2,2′-biphenylylen)-organyl-phosphorane* in enantiomeren trigonal-bipyramidalen Konformationen (TBP) vorliegen, die bei Raumtemperatur rasch miteinander äquilibrieren[1a-c].

Aus der Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Spektren[2] geeignet substituierter Spirophosphorane **1** sind nun auch Werte für die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_c^{\neq}$ dieser Pseudorotationsprozesse ermittelt worden.



1

$\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebungen für langsame Pseudorotation (± 0,3 Hz). T_c = Koaleszenztemperatur (± 2 bis 3°). $\Delta G_c^{\neq}$ = freie Aktivierungsenthalpie bei T_c (± 0,2 bis 0,4 kcal/Mol). In Klammer sind die aus publizierten Daten[3] für die jeweilige T_c errechneten Werte des 1-Isopropylphenyl-Derivates angegeben. Fehler der chemischen Verschiebungen: ± 0,02 p.p.m. Die Messungen bei Normal- ($\leqq +35°$) und Tieftemperatur wurden in CS_2/Pyridin = 3/2 durchgeführt (c = 0,1 bis 0,25 Mol/Liter). Zu Hochtemperaturmessungen wurde in Brombenzol gelöst.

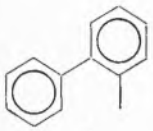
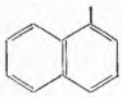
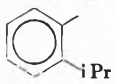
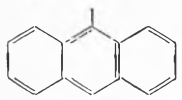
Tabelle 1 lehrt, daß bei Phosphoranen **1** die chiralen trigonal-bipyramidalen Konformationen bei unterschiedlichen Temperaturen soweit stabilisiert sind, daß im Protonenresonanzspektrum verschiedene Methylsignale auftreten können, die den an den axialen und äquatorialen

* Eingang: 11. Oktober 1968.

[1] a) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber. 99* (1966) 3628, b) *99* (1966) 3642, c) *99* (1966) 3660.

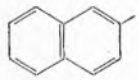
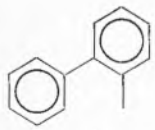
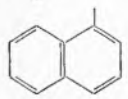
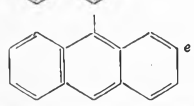
[2] D. HELLWINKEL, *Angew. Chem. 78* (1966) 749, *Angew. Chem. Intern. Ed. 5* (1966) 725.

Tabelle 1. ^{1}H-NMR-Daten und freie Aktivierungsenthalpien für Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)-organyl-phosphorane 1

Organyl R =	Signalzahl bei +35°C (τ)	Signalzahl, τ, bei T	T (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	$\Delta G_c^{\neq}$ ($\Delta G^{\neq}$ err.[3])
	1 (7,91)	1 (7,99)	− 60°[a]	–	–	–
	1 (7,95)	2 (8,07; 7,97)	− 54°	~6[b]	−48°	< 11,9 (18,4)
$-CH_3$	1 (7,78)	2 (8,00; 7,68)	− 60°	19,3	−26°	12,5 (18,2)
$-C_2H_5$	1 (7,78)	2 (7,98; 7,65)	− 60°	19,7	− 4°	13,6 (18,0)
$-CH_2Ø$	1 (7,80)	2 (8,03; 7,69)	− 60°	20,4	−36°	12,0 (18,3)
	1 (8,00)[c]	2 (8,03; 7,83)	+ 20°	10,5	+30°[d]	15,8 (17,7)
	1 (7,91, breit)	4 (8,05; 7,97; 7,87; 7,79)	− 30°	5	+20°[d]	15,7 (17,8)
	2 (8,18; 7,99)[e]	1 (8,14)	+120°	11,3	+54°	17,1 (17,6)
	4 –	1 –	+130°	–	–	E_a = 20,8[3] log A = 15
	2 (8,14; 7,91)[f]	–	–	13,8	–	–

a: Signal schwach verbreitert. *b:* noch keine vollständige Aufspaltung. *c:* +100°. *d:* ±5°. *e:* −60°, bei +35° ist die Dublettaufspaltung nicht vollständig (6 Hz). *f:* reines CS_2 als Solvens. Wegen der Instabilität des 9-Anthrylderivates konnte hier noch kein $\Delta G_c^{\neq}$ ermittelt werden.

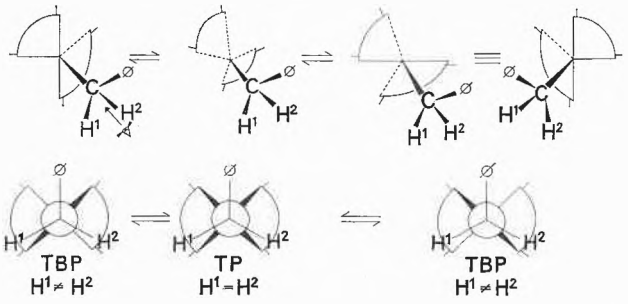
Tabelle 2. Synthesen und Eigenschaften von Spirophosphoranen 1

R	Methode	Rohausbeute	Schmp.[a]	Kristallisiert aus	Berechnet C	H	P	Gefunden C	H	P
	A B	93 70	219–220	THF/Ät.	87,15	6,24	6,61	87,01	6,52	6,52
	A	74	210–212	THF/Ät.	88,00	6,03	5,97	87,73	6,14	6,01
$-CH_3$[b]	A	87	209–210	Aceton	85,68	6,69	7,62	85,48	6,53	–
$-C_2H_5$[c]	B	83	186–189	Aceton	85,68	6,95	7,36	85,39	6,92	7,46
$-CH_2Ø$[d]	B	83	146–148	Äther	87,10	6,48	6,42	87,05	6,41	6,48
	A	64	215–216	Aceton	88,20	6,11	5,69	88,26	6,41	5,68
	A	96	200–203	Aceton	88,00	6,03	5,97	88,06	6,30	6,05
 [e]	A	40	~164[f]	THF/Ät.	88,70	5,85	5,45	88,57	5,68	5,41

a: unkorrigiert. *b:* τ H_3C–P = 7,99; J_{HCP} = 10,8 Hz. *c:* τ H_3CCP = 9,07; J_{HCCP} = 22 Hz; J_{HCCH} = 7,5 Hz. *d:* τ $ØCH_2P$ = 6,29; J_{HCP} = 10,8 Hz; τ $ØCH_AH_BP$ (−60°) = 5,9; 6,7 $J_{H_AH_B}$ (−60°) = 10 Hz. *e:* gelbe Kristalle. *f:* Umlagerung zu einem Isomeren. Ät. = Äthanol.

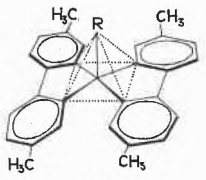
Phenylresten befindlichen Methylgruppen zukommen (Abb. 1). Stellt man die aus den Aufspaltungstemperaturen errechneten $\Delta G_c^{\neq}$-Werte den entsprechenden Daten des 1-Isopropyl-phenyl-Derivates[3] gegenüber, so zeigt sich, daß die Energieschwelle für den Umklappvorgang mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R ansteigt.

Für R = Benzyl läßt sich außerdem bei tiefen Temperaturen die Ungleichwertigkeit der beiden benzylischen Wasserstoffe in der Nachbarschaft der chiralen trigonalen Bipyramide feststellen[3,4], was man anhand einer modifizierten, der Koordinationszahl 5 am Phosphorzentrum angepaßten Newman-Projektion verdeutlichen kann[5].

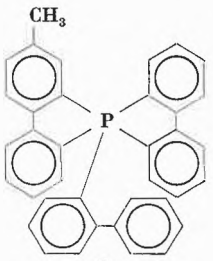


Daß im Falle R = 2-Biphenylyl bei tiefen Temperaturen ein Quartett von gleichintensiven Methylsignalen beobachtet wird, beweist, daß hier nicht nur die Pseudorotationen, sondern auch die Rotationen der Biphenylyl-Gruppe um die P—C-Bindung eingeschränkt sind. Bei vorsichtigem Abkühlen kann man eine primäre Aufspaltung zu einem Dublett realisieren.

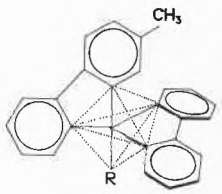
der zufälligen Koinzidenz der chemischen Verschiebungen zweier Methylgruppen-Sorten beruhen. Wenn R = Phenyl, scheinen die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Methyl-Protonen-Signale selbst bei $-60°$ zu gering für eine Aufspaltung zu sein. Aus der Verbreiterung des Signals bei $-60°$ und dem Vergleich mit den übrigen Spirophosphoranen darf man jedoch schließen, daß auch das Phenylderivat bei tiefen Temperaturen in seinem Pseudorotationsvermögen beeinträchtigt wird.



2



3



3a

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Pseudorotationsprozesse kommt nur der Verlauf über *tetragonal-pyramidale Übergangszustände*[1a-c,2] (TP) **2** in Frage, da die Alternative, das transitionäre Auftreten einer *achiralen trigonalen Bipyramide*, entsprechend **3a**, u. a. auch wegen der unter den Bedingungen der NMR-Messungen

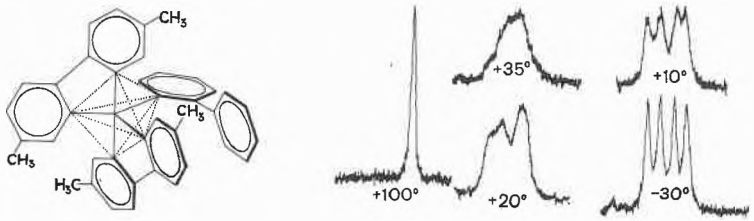


Abb. 1. NMR-Spektren für **1** mit R = 2-Biphenylyl

Auch für R = 1-Naphthyl war eigentlich ein Methylprotonen-Quartett zu erwarten, da die 1-Naphthyl-Gruppe in ihrer freien Drehbarkeit mindestens ebenso stark wie die 2-Biphenylyl-Gruppe behindert ist. Daß hier nur ein Methyl-Dublett beobachtet wird, dürfte auf

(bis etwa $+60°$) beobachteten Konfigurationsstabilität des optisch aktiven Phosphorans **3**[1b,6] ausgeschlossen werden kann.

Eine Zuordnung der Methylprotonensignale zu äquatorialen bzw. axialen Positionen ist vorläufig zumindest für die Alkylspirophosphorane (siehe Tabelle 1) sinnvoll, da diese übereinstimmend je ein Signal im normalen

[3] Vgl. G. M. WHITESIDES und M. BUNTING, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 6801.

[4] Analoge Diastereotopieeffekte wurden auch bei Verbindungen des pentakoordinierten Arsens festgestellt. D. HELLWINKEL und B. KNABE, vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Hamburg 1968. B. KNABE, Diplomarbeit, Heidelberg 1968.

[5] Daß die benzylischen Protonen bei tiefen Temperaturen in Form je eines Tripletts erscheinen, rührt von der zufälligen Gleichheit der geminalen H—H-Kopplung mit der H—C—P-Kopplung her.

[6] Sowohl Phosphoran **3** als auch ein vergleichbares Produkt mit zwei Methylgruppen in 4,4′-Stellung am gleichen Biphenylylen-Rest zeigen wie **1** (R = 2-Biphenylyl) im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Methylquartett bei tiefen Temperaturen. Entsprechende Ergebnisse wurden bei analogen Arsen- und Antimonverbindungen erhalten.

Tolylprotonenbereich und ein Signal bei wesentlich höherem Feld aufweisen. Anhand von Abb. 1 und Kalottenmodellen läßt sich demonstrieren, daß die an den äquatorialen Phenylgruppen befindlichen Methylreste innerhalb des Abschirmbereichs der axialen Phenylgruppen liegen und somit bei höherer Feldstärke absorbieren sollten. Für die Derivate mit R = Aryl scheinen ähnliche Gesetzmäßigkeiten zu gelten, wenn auch hier wegen der nicht ohne weiteres abschätzbaren Abschirmeffekte der zusätzlichen, beweglichen Arylreste bei endgültigen Signalzuordnungen mehr Vorsicht an Platze ist.

Frau G. Rissmann gilt mein herzlicher Dank für die sorgfältige Durchführung der Kernresonanzmessungen. Herrn Dr. A. Mannschreck danke ich vielmals für die zahlreichen anregenden Diskussionen zu diesem Thema.

Beschreibung der Versuche: Alle Substanzen wurden nach bereits publizierten Vorschriften[1b,c,7] aus Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)-phosphoniumjodid und Lithiumorganyl (A) bzw. Grignard-Verbindung (B) hergestellt (siehe Tabelle 2). NMR-Gerät: Varian A 60.

Dieter Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (BRD)

[7] D. Hellwinkel, *Chem. Ber. 98* (1965) 576.

Synthese eines Push-Pull-Cyclobutadiens*

Summary

The synthesis of a cyclobutadiene stabilized by two dimetylamino- and two methoxycarbonyl-groups is reported, proceeding by reaction of two eq. of methyl 3-(dimethylamino)propiolate with one eq. of HBF_4 to a cyclic cyanine salt, followed by elimination with $KOC(CH_3)_3$.

Äthinylogen Säureamiden (1) kommt im Hinblick auf die Synthese von Push-Pull-Cyclobutadienen (2) besonderes Interesse zu. Sie lassen sich einfach und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden vinylogen Verbindungen gewinnen[1]; ihre thermische Stabilität nimmt in der Reihe (1a) < (1b) < (1c) zu.

Zyklisierungsversuche über die Stufe (3) zu (4) nach der von Viehe[2] bei Inaminen entwickelten Methode gelingen nicht, da die durch Addition von HCl oder Essigsäure an (1) gewonnenen Verbindungen (3) bevorzugt eine Umlagerung zu den energetisch günstigeren Säureamiden (5) eingehen[3].

Aussichtsreich erscheint dagegen die Protonierung der Acetylene (1) mit Säuren, deren Anionen nur geringe nukleophile Wirkung besitzen, da so der elektrophile Charakter von C_3 in (6) gegenüber (1) oder (3) erhöht wird und zudem die Umlagerungstendenz durch Abnahme des nukleophilen Charakters von N und O in (6) gegenüber (3) zurückgedrängt wird.

Auf elegante Weise läßt sich (7c) (R = OCH_3) durch Zugabe einer frisch bereiteten Lösung eines Äquivalents HBF_4/Äther in Tetrahydrofuran zu zwei Äquivalenten (1c) in abs. Tetrahydrofuran bei −30° darstellen[4]. Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt: Erwartungsgemäß zeigt das NMR-Spektrum (Abb. 1) zwei Methoxyl-Gruppen bei 3,88 und 3,78 p.p.m. (je 3H), zwei Signale der infolge fehlender Rotation um die C—N-Bindung unterschiedlichen CH_3—N-Gruppen (je 6H) sowie ein dem Methin-Proton zuzuordnendes Singlett bei 5,03 p.p.m. (1H). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß einige Zeit beständig. Dagegen scheinen (7b) und (7a) nach vorläufigen Befunden wesentlich instabiler zu sein. Immerhin läßt

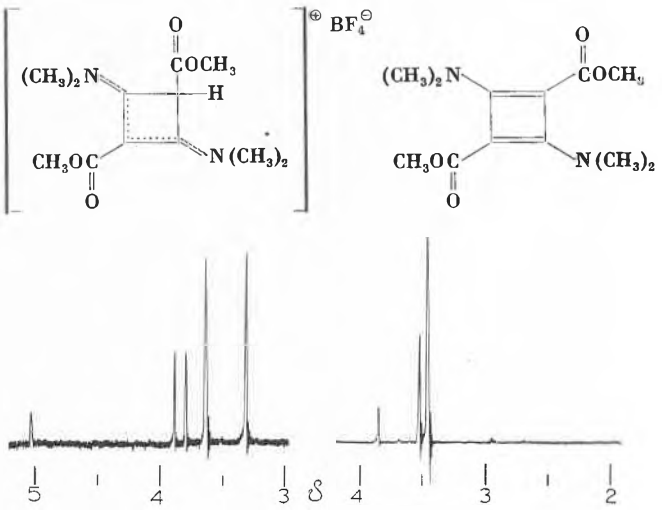


Abb. 1. NMR-Spektrum (Varian A-60A) von (7c) in $CDCl_3$ und von (2c) in CH_2Cl_2 (das kleine Singlett bei 3,83 p.p.m. entspricht einem Satelliten des Lösungsmittels)

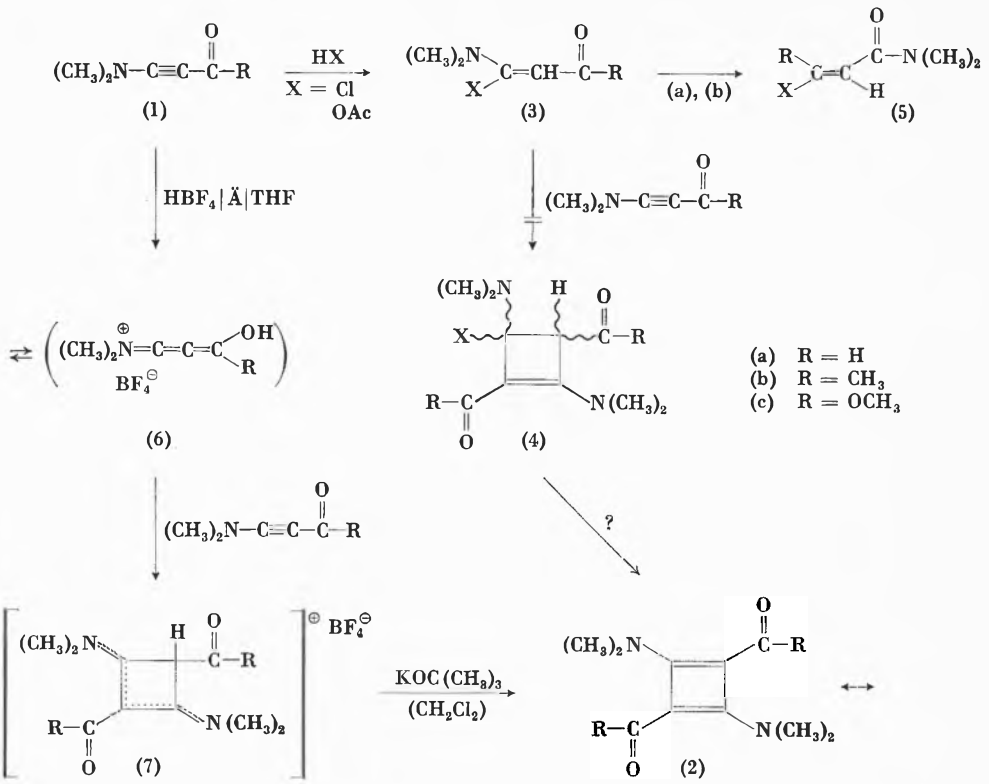
* Eingegangen am 18. November 1968. Vorläufige Mitteilung.

[1] K. Hafner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem. 80* (1968) 443, *Angew. Chem. Intern. Ed. 7* (1968) 459. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner für die freundliche Erlaubnis, die Untersuchungen im Hinblick auf Push-Pull-Cyclobutadiene in Bern weiterzuführen.

[2] H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, R. Merenyi und J. M. F. Oth, *Angew. Chem. 79* (1967) 53.

[3] M. Neuenschwander und K. Hafner, *Angew. Chem. 80* (1968) 444, *Angew. Chem. Intern. Ed. 7* (1968) 460.

[4] Unabhängig von uns haben kürzlich R. Gompper und G. Seybold (*Angew. Chem. 80* [1968] 804) auf einem etwas anderen Wege ein weiteres Push-Pull-Cyclobutadien hergestellt. Das entsprechende Acetylen (1) wurde analog zu dem von uns entwickelten Verfahren[1] bereitet.



sich (7b) im NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) identifizieren: 4,77/S/1H; 3,45/S/6H; 3,20/S/6H; 2,41/S und 2,40/S/total 6H.

Die Eliminierung des Cyclobutencyaninsalzes (7c) zum Push-Pull-Cyclobutadien gelingt bei Zugabe kleiner Portionen $KOC(CH_3)_3$ zu einer Lösung von (7c) in CH_2Cl_2. Wichtig ist jedoch, daß Basenüberschuß vermieden wird.

Für die Struktur (2c) sprechen insbesondere die spektroskopischen Befunde: Das NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) enthält zwei Singletts bei 3,52 und 3,44 p.p.m. im Verhältnis 1:2. Im Vergleich zu 3-Dimethylaminoacrylsäuremethylester ist das Signal der Methoxylgruppe um 0,13 p.p.m. nach höherem Feld, das der Dimethylaminogruppe um beträchtliche 0,55 p.p.m. nach tieferem Feld verschoben. Dies spricht für einen wesentlich größeren Push-Pull-Effekt der beiden Gruppen im Cyclobutadien. – Das IR-Spektrum (CH_2Cl_2) enthält im Bereich der C=O- und N–C=C-Streckfrequenzen zwei intensive Banden bei 1660 und 1610 cm^{-1}, im UV-Spektrum (CH_2Cl_2)[5] liegt die intensivste Bande bei 301 cm^{-1}.

(2c) ist in inertem absolutem Lösungsmittel bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar, reagiert aber mit Wasser spontan. Beim Umsatz mit einem Äquivalent verdünnter HBF_4 setzt sich (2c) wieder zum Cyclobutencyaninsalz (7c) um.

Tabelle 1. Physikalische Daten von (7c) und (2c)

	Ausbeute %	Fp. °C	NMR δ(p.p.m.)	IR(CH_2Cl_2) $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) $\nu_{N-C=C}$	UV(CH_2Cl_2) λ_{max} (nm); log ε	MS M^+(m/e)
(7c)	60	51–54	5,03/S/1H 3,88/S/3H 3,78/S/3H 3,62/S/6H 3,30/S/6H (in $CDCl_3$)	1745 1712 1633	285; 4,47	254 $(M\text{-}HBF_4)^{\oplus}$
(2c)	etwa 50		3,52/S/3H 3,44/S/6H (in CH_2Cl_2)	1660 1610	301 272	Dimer: 508[6]

Mit der Untersuchung der Anwendungsbreite des neuen Syntheseverfahrens sind wir zur Zeit beschäftigt.

M. Neuenschwander und A. Niederhauser
Institut für organische Chemie der Universität Bern

[5] Da die Verbindung stark hygroskopisch ist und zudem noch einige Prozent Verunreinigungen enthält, wird auf die Angabe des Extinktionskoeffizienten verzichtet.

[6] Das Massenspektrum des Monomers (2c) konnte bisher wegen der ausgeprägten Dimerisierungstendenz nicht registriert werden.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 28. September 1968
in Einsiedeln

Wissenschaftlicher Teil

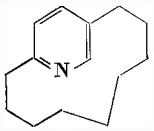
Hauptvortrag

E. ANDERS (University of Chicago, USA), *Chemische Vorgänge während der Entstehung des Planetensystems.*

Kürzere Vorträge

H. GERLACH (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Synthese und Eigenschaften von [n]-(2,5)-Pyridinophanen*

Die säurekatalysierte Zyklisation von Bis-(β-aminovinyl)-diketonen ergibt in guter Ausbeute [n]-(2,5)-Pyridinophan-n-one (I), die durch Wolff-Kishner-Reduktion in [n]-(2,5)-Pyridinophane (II) übergehen.



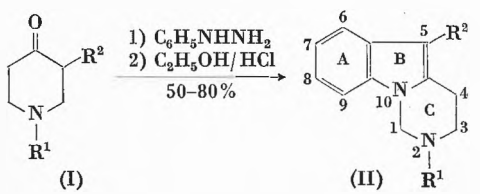
II ($n = 9$)

Diese neuartigen Ansaverbindungen zeigen besonders bei kurzen Brücken ($n < 12$) spezielle Eigenschaften: a) Starke Verschiebungen der Signale der Methylenprotonen im NMR-Spektrum nach höherem Feld bis 2,1 p.p.m. oberhalb des Tetramethylsilan-Signales. b) Gehinderte freie Drehbarkeit des Pyridinkerns. Der Nachweis erfolgte durch Isolation von diastereoisomeren [n]-(2,5)-Pyridinophan-n-olen, die nur existieren können, wenn die interne Rotation des Pyridinringes nicht stattfindet. Das [9]-(2,5)-Pyridinophan (II, $n = 9$) wurde auch in die thermisch sehr stabilen Enantiomeren getrennt. Eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta.* *Autoreferat*

W. TREIBS (Heidelberg, Bergstraße 33), *Azpentalene und deren Reaktionen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 467 veröffentlicht).

A. EBNÖTHER, P. NIKLAUS und R. SÜESS (Sandoz AG, Basel), *Die Fischersche Indolsynthese mit 1,3-disubstituierten 4-Piperidonen*

Arylhydrazone von 1,3-disubstituierten 4-Piperidonen I (R^1 = Methyl, Benzyl; R^2 = Methyl, Phenyl) geben in äthanolischer Salzsäure nicht, wie in der Literatur beschrieben, die normalerweise zu erwartenden 1,2,3,4-Tetrahydro-5H-pyrido-[4,3-b]indole oder 1,3,4,9b-Tetrahydro-2H-pyrido[4,3-b]indole. Vielmehr entstehen in guter Ausbeute 1,2,3,4-Tetrahydropyrimido[3,4-a]indole II – Vertreter eines bisher in der Literatur nicht beschriebenen Ringgerüstes:

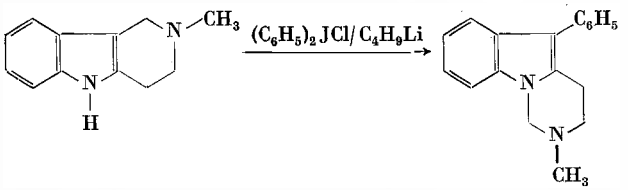


(I) (II)

Die Entstehung dieser 1,2,3,4-Tetrahydropyrimido[3,4-a]indole kann man sich durch eine zweite – der normalen Fischerschen Reaktion folgende – Umlagerung erklären.

Diese Umlagerung scheint typisch zu sein für 3-substituierte 4-Piperidone I; R^1 und R^2 = Alkyl, Aryl dürften in weiten Grenzen variabel sein.

Nach einer anderen Methode lassen sich die 1,2,3,4-Tetrahydropyrimido[3,4-a]indole II durch Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydro-5H-pyrido[4,3-b]indolen mit elektrophilen Reagentien in Gegenwart starker Basen herstellen, wie z.B.:



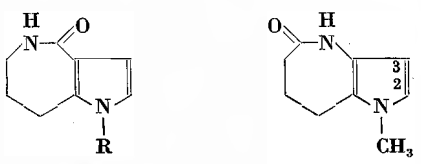
Die Mechanismen dieser beiden Reaktionen werden diskutiert.

Das chemische Verhalten der 1,2,3,4-Tetrahydropyrimido-[3,4-a]indole II ist charakterisiert durch die Methylendiamingruppe im Pyrimidinring (Stellung 1). So wird bei der katalytischen Hydrierung in Anwesenheit von Protonen der Ring C geöffnet (Lösung der Bindung C_1—N_{10}), wobei in quantitiativer Ausbeute 2-(β-Aminoäthyl)indole entstehen. – Beim bloßen Erwärmen mit Aldehyden (R—CHO) wird diese CH_2-Gruppe gegen das R—CH-Fragment ausgetauscht. Mit Benzaldehyd werden so Tetrahydropyrimido[3,4-a]indole gebildet, welche in 1-Stellung einen Phenylring tragen.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta.* *Autoreferat*

A. P. STOLL et F. TROXLER (Laboratoires de chimie pharmaceutique Sandoz S.A., Bâle), *Préparation et réactions des dérivés de la pyrrolo[3,2-b]azépine et pyrrolo[3,2-c]azépine, deux systèmes cycliques nouveaux*

Les deux oximes isomères du 1-méthyl-4-oxo-4,5,6,7-tétrahydroindole ont été synthétisées et transformées en leur tosylate respectif. Par la réaction de BECKMANN, le tosylate de l'oxime *syn* conduit à la 1,4,5,6,7,8-hexahydro-1-méthyl-4-oxopyrrolo[3,2-c]azépine (I), alors que le tosylate *anti* donne la 1,4,5,6,7,8-hexahydro-1-méthyl-5-oxopyrrolo[3,2-b]azépine (II). A partir du 4-oxo-4,5,6,7-tétrahydroindole par contre, on n'a pu préparer que l'oxime *syn* qui a donné régulièrement la 1,4,5,6,7,8-hexahydro-4-oxo-pyrrolo[3,2-c]azépine (III).



I $R = CH_3$
II $R = H$

II

Ces pyrroloazépines ont été alcoylées sur l'azote pyrrolique ou lactamique, réduites par l'hydrure de lithium et d'aluminium et substituées en position 2 par réaction de MANNICH, par bromation et par condensation avec du chlorure d'oxalyle ou avec de l'hydrate de chloral.

Il faut noter que les dérivés de la série de la pyrrolo[3,2-b]-azépine présentent certaines différences dans leurs propriétés chimiques par rapport à ceux de la série de la pyrrolo[3,2-c]-

azépine; les pyrrolo[3,2-b]azépines sont, par exemple, bien moins stables.

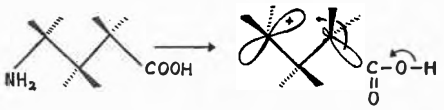
Les spectres RMN de ces différents composés ont été discutés, ce qui a permis d'en déduire leur structure.

Ce travail fera l'objet prochainement de deux communications détaillées qui seront publiées dans *Helv. Chim. Acta.*

Autoréféré

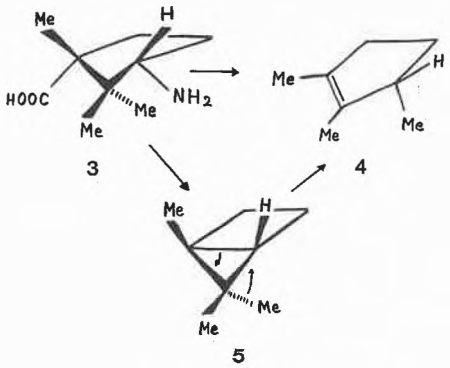
U. Buenzli-Trepp und H. Moll (Institut de Chimie organique, Université de Lausanne), *Über hochreaktive Carboniumionen; die Desaminierung-Fragmentierung von γ-Aminosäuren*

Aliphatische γ-Aminosäuren werden während der Desaminierung (mit Nitrit und Säure oder mit Aryldiazoniumionen bei *p*H etwa 8) teilweise decarboxyliert. Bei offenkettigen Verbindungen (z.B. γ-Aminobuttersäure) liegt die CO_2-Ausbeute bei etwa 3%; in der alizyklischen Reihe dagegen treten starke Schwankungen auf: *cis*-3-Aminocyclopentancarbonsäure 6%, *cis*-3-Aminocyclohexancarbonsäure 15% und 1,2,2-Trimethyl-*cis*-3-aminocyclopentancarbonsäure (= Aminolauronsäure) 46% CO_2. Dieses Verhalten kann mit der spontanen, konformativ kontrollierten Heterolyse der intermediären Diazoniumionen zu nicht solvatisierten, hochreaktiven Carboniumionen zusammenhängen: Das aus der Konformation **1** mit 1,3-*cis*-periplanarer Anordnung von Amino- und Carboxylgruppe resultierende Carboniumion **2** induziert – ehe Solvolyse oder konformative Umordnung eintreten – die Decarboxylierung der sterisch günstig angeordneten Carboxylgruppe.



1 **2**

Da bei den offenkettigen Substraten die Konformation **1** kaum besetzt ist (*Chimia 20* [1966] 426), wird nur wenig (etwa 3%) CO_2 freigesetzt. In der alizyklischen Reihe werden zu **1** ähnliche Konformationen mit in der obigen Reihenfolge zunehmender Wahrscheinlichkeit erzwungen und an der Reaktion anteilig. – Es gelang bis jetzt nicht, Cyclopropanderivate als direkte Folgeprodukte von **2** nachzuweisen. Dagegen wurde nach der Desaminierung von [3S](–)-Aminolauronsäure **(3)** in 41% Ausbeute das [3S](–)-Laurolen **(4)** isoliert. Ausbildung des Bicyclo[3,1,0]pentanderivates **5** und anschließende stereoselektive Umlagerung ins Olefin **4** bieten sich beim derzeitigen Stand der Untersuchungen als die attraktivste Formulierung an.



Autoreferat

P. Besmer und D. Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Stereochemische Untersuchungen mit chiral markiertem Glycin*

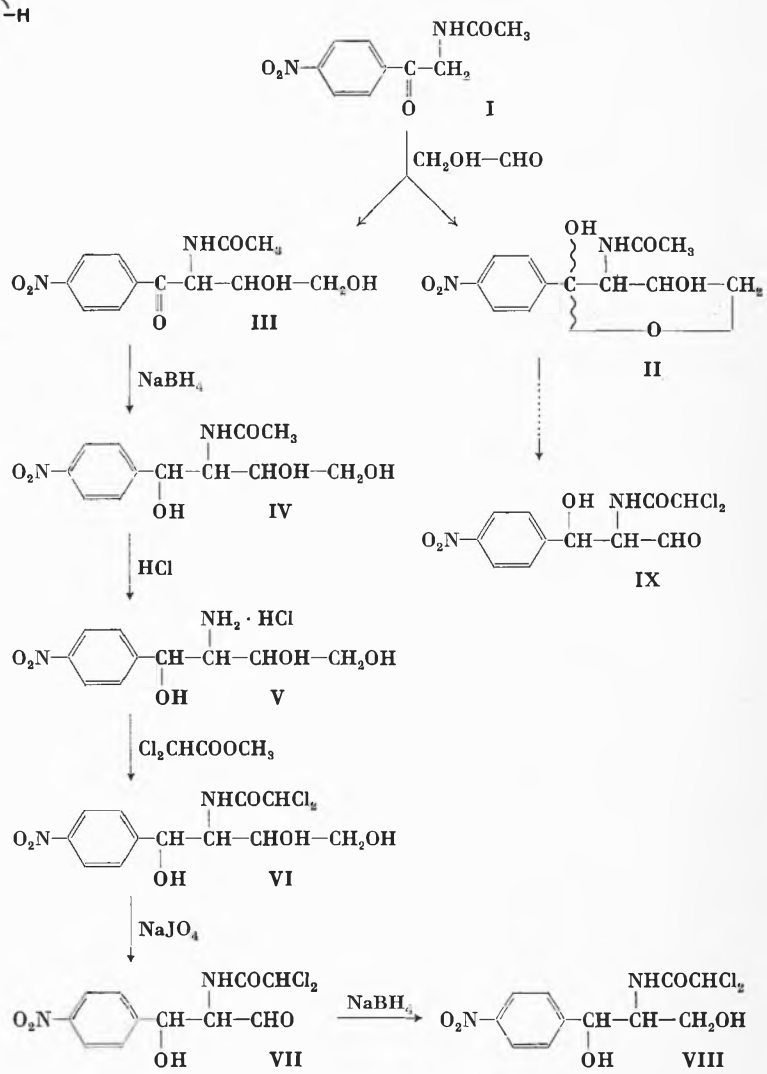
Es ist bekannt, daß die Einwirkung von Transaminasen auf L-Aminosäuren zu einem Austausch des H-Atoms in Stellung 2 führen kann. Durch Arbeiten in Deuteriumoxid konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung von Glycin mit L-Alanin-Aminotransferase zum stereospezifischen Ersatz eines der beiden enantiotopen H-Atome des Substrates führt. Die erhaltenen chiralen Präparate sind durch ihre optischen Eigenschaften sowie durch das NMR-Spektrum geeigneter Derivate charakterisiert worden. Die Bestimmung des Chiralitätssinnes durch chemische Verknüpfung mit (+)-(S)-Glykolsäure-d_1 [1] zeigt, daß der Angriff des verwendeten Enzyms spezifisch am H_R-Atom des Substrates erfolgt. Zum gleichen Ergebnis führte die mit enzymatischen Methoden durchgeführte Untersuchung der entsprechenden tritiierten Glycinpräparate, bei welcher von der bekannten[1] Spezifizität der Glykolsäureoxidase Gebrauch gemacht wurde.

Unter Zugrundelegung dieser Resultate konnte in der Folge der Beweis erbracht werden, daß beim enzymatischen Übergang von Serin in Glycin der Ersatz der Hydroximethylgruppe durch ein H-Atom mit Retention von Konfiguration erfolgt.

[1] C.H. Johnson, E.J. Gabe, M.R. Taylor und J.A. Rose, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 1802; H. Weber, Diss. ETH, Promotions-Nr. 3591 (1965).

Autoreferat

G. Zanetti und K. Vogler (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthesen in der Chloramphenicol-Reihe*



Ausgehend von α-Acetamido-*p*-nitroacetophenon (I)[1] gelang es den *rac.-threo*-α-(2,2-Dichloracetamido)-β-hydroxy-*p*-nitrohydrozimtaldehyd (VII), den wir «Chloramphenicolaldehyd» nennen wollen, zu synthetisieren. Der «Chloramphenicolaldehyd» (VII) ist in der Patentliteratur[2,3] erwähnt, jedoch noch nie in sterisch einheitlicher Form erhalten worden.

Kondensation von α-Acetamido-*p*-nitroacetophenon (I) mit Glykolaldehyd führt zu einem Gemisch von 3-Acetamido-2-(*p*-nitrophenyl)-tetrahydrofuran-2,4-diol (II) und 2-Acetamido-3,4-dihydroxy-1-(*p*-nitrophenyl)-1-butanon (III). II und III können auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in abs. Tetrahydrofuran leicht voneinander getrennt werden. Reduktion von III mit Natriumborhydrid liefert 3-Acetamido-4-(*p*-nitrophenyl)-1,2,4-butantriol (IV), das nicht kristallin erhalten werden konnte und ohne weitere Reinigung durch Kochen in 5prozentiger Salzsäure zum 3-Amino-4-(*p*-nitrophenyl)-1,2,4-butantriol-hydrochlorid (V) desacetyliert wird. Das Hydrochlorid (V) ergibt mit Dichloressigsäuremethylester und Triäthylamin 3-(2,2-Dichloracetamido)-4-(*p*-nitrophenyl)-1,2,4-butantriol (VI), das nach Glykolspaltung mit Natriumperjodat den racemischen «Chloramphenicoldehyd» (VII) liefert. (VII) wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert und durch Reduktion mit Natriumborhydrid in das racemische Chloramphenicol (VIII) übergeführt, womit die *threo*-Konfiguration an den beiden Asymmetriezentren von VII bewiesen ist.

Auf demselben Syntheseweg wurde von II ausgehend der *rac.-erythro*-α-(2,2-Dichloracetamido)-β-hydroxy-*p*-nitrohydrozimtaldehyd (IX) erhalten.

Der racemische «Chloramphenicolaldehyd» (VII) war bei *Shigella flexneri*, *Salmonella enteritidis* und *Klebsiella pneumoniae in vitro* nur schwach antibakteriell wirksam. Im Tierversuch an der mit *Escherichia coli* infizierten Maus zeigte der racemische «Chloramphenicolaldehyd» (VII) nach oraler Verabreichung 1/10 der Wirksamkeit von racemischem Chloramphenicol.

Diese Arbeit wird demnächst in den *Helv. Chim. Acta* publiziert.

[1] L.M. Long und H.D. Troutman, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2473.
[2] Parke, Davis & Co., Brit. Pat. 708703 (1954).
[3] M. Matsui und A. Kobayashi, Jap. Pat. 17228 (1960).

Autoreferat

C. Wittwer (Ciba AG, Basel), *Über die Wertigkeit des Kobalts in Azofarbstoffkomplexen*

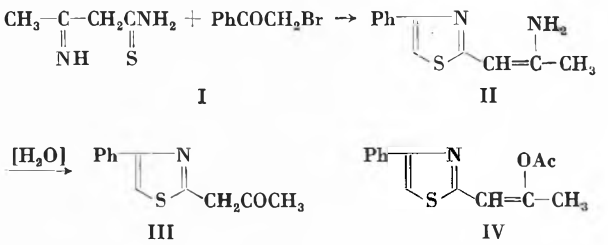
Neben den bekannten 1:2-Kobaltkomplexen von Azofarbstoffen, in denen das Kobalt 3wertig ist, sind auch die entsprechenden Komplexe mit 2wertigem Kobalt beständige Verbindungen. Die Bedingungen, unter den 1:2-Co^{II}-Komplexe stabil sind, werden besprochen. Co^{II}-Komplexe werden aufgrund ihrer Reaktionen, anhand von Spektren und durch Elementaranalysen belegt.

Zur Darstellung von Kobaltkomplexen von Azofarbstoffen geht man in der Technik üblicherweise von Co^{II}-Salzen aus, wobei man in der Regel den Co^{III}-Komplex erhält. Es wird gezeigt, daß für die Oxydation im allgemeinen zwei Wege zur Verfügung stehen: je nach den Reaktionsbedingungen wird die Oxydation des Kobalts durch Luftsauerstoff oder durch reduktive Spaltung eines äquivalenten Teils des Azofarbstoffs zu den Aminen bewirkt.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen. *Autoreferat*

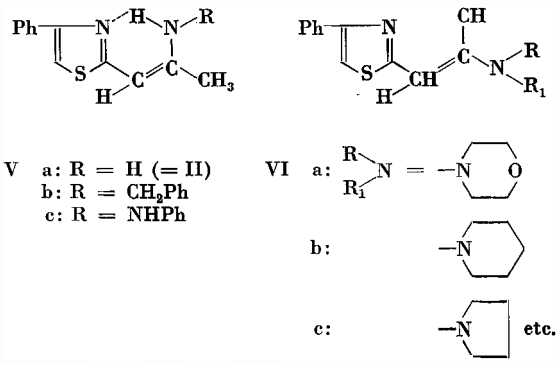
T. R Govindachari, S. Rajappa and K. Nagarajan (Ciba Research Centre, Goregaon East, Bombay 63, India), *(4-Phenyl-2-Thiazolyl) Acetone and its Enamines: Synthesis and* NMR *Spectra*

The reaction of β-iminothiobutyramide (I) with phenacyl bromide afforded the ketone III *via* the intermediate II. The structure of III was supported by the formation of the enol-acetate IV and by sodium borohydride reduction to an alcohol.



The NMR spectrum of III in CCl_4 showed it to exist as a mixture of keto and enol forms in a ratio about 7:3. An appreciable amount of the enol was present because of stabilization by hydrogen bonding to a hetero atom and/or electron-withdrawal by the thiazole ring. The keto-enol ratio was not significantly affected by concentration changes, but the enol content was noted to decrease when solvents with increasing dielectric constants were used.

The NMR spectrum of the intermediate II indicated it to exist exclusively in the enamine form. Very little, if any, of the imine form was present. Several other enamines were prepared for a comparative NMR study. These were observed to fall into two groups: one in which the thiazole ring and the amino group were *cis*-disposed (V) and the other in which these were *trans*-oriented (VI). Hydrogen bonding to N as shown (or with sulphur) appeared to stabilize V. Otherwise, as in the case of VI, the normally stable *trans*-orientation prevailed. Stereochemical assignment was rendered easy by the marked downfield shift of the methyl signal in VI relative to its position in V.



Both electronic and steric factors associated with the amine component influenced the chemical shifts of the vinyl proton in the enamines V and VI. Increasing basicity caused a slight upfield chemical shift. The ring size of the amine component would determine its ability to conjugate with the double bond. Pyrrolidine releases electrons into the double bond more effectively than piperidine. Accordingly, inspite of their similar basicities the vinyl proton in VIc appeared at a higher field than it did in VIb. These factors also influenced the chemical shifts of the thiazole protons in V and VI, but to a lesser extent as expected.

Sodium borohydride reduction of the enamine II afforded an interesting dimer. *Summarized by the authors*

B. Brunner, H. Pfander und E. C. Grob (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Neuere Ergebnisse bei säurekatalysierten Reaktionen an Monohydroxicarotinoiden*

Die säurekatalysierte Reaktion in Chloroform/HCl 0,01-*n* wird oft zur Unterscheidung von allylischen und nicht-allylischen Hydroxylgruppen herangezogen. Es fehlen bis heute klare Vorstellungen über den Reaktionsverlauf, da die experimentellen Daten häufig nicht übereinstimmen und die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Lösungsmittel zusätzliche Unklarheiten schafft.

Wir stellten fest, daß die säurekatalysierte Reaktion vom Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels abhängig ist. Enthält das salzsaure Chloroform Sauerstoff, so entstehen bei allen untersuchten Carotinoiden eine Anzahl von zum Teil instabilen Oxydationsprodukten, welche bei Anwendung von sauerstofffreien Lösungsmitteln nicht auftreten. Wir beschränkten uns in der Folge auf die Untersuchung der Reaktion in Chloroform/HCl 0,01-*n*, wobei wir das Chloroform durch Begasung mit Argon vom Sauerstoff befreiten.

Wir untersuchten möglichst einfach gebaute Carotinoide und bearbeiteten als erstes Kryptoxanthin (3-Hydroxi-β-carotin), welches eine nicht-allylische, und Isokryptoxanthin (4-Hydroxi-β-carotin), welches eine allylische Hydroxylgruppe trägt. Wir setzten die kristallisierten Ausgangsprodukte in $CHCl_3$/HCl 0,01-*n* unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur während einer Stunde um. Die Trennung der Reaktionsgemische erfolgte dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumoxid, wobei als Laufmittel Petroläther verwendet wurde. Die Chromatogramme zeigen je drei Reaktionsprodukte, bei denen es sich nach ihrer Polarität um Kohlenwasserstoffe handeln muß.

Zone 1: Sie besteht aus 3,4-Monodehydro-β-carotin, und zwar sowohl bei der Reaktion von Kryptoxanthin als auch bei der des Isokryptoxanthins. Das Maximum des UV-Spektrums der eluierten Zone, welches keine Feinstruktur aufweist, liegt in Hexan bei 454 nm, dasjenige der *all-trans*-Form bei 462 nm. Diese Abweichung rührt daher, daß wir es bei unseren Zonen stets mit Gemischen von *cis-trans*-Isomeren zu tun hatten, die unter der Einwirkung der Säure gebildet wurden. Die Struktur dieses Reaktionsproduktes wurde durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Zone 2: Hier handelt es sich bei beiden Reaktionen um Retro-dehydro-carotin. Wir isolierten auch hier ein *cis-trans*-Isomerengemisch, das im UV-Spektrum die Werte von 441, 464 und 494 nm aufweist. Dieses Isomerengemisch konnten wir säulenchromatographisch in die einzelnen Komponenten auftrennen. Jede einzelne Fraktion ließ sich jodkatalytisch unter Lichteinwirkung wiederum isomerisieren, wobei die so gebildeten Isomerengemische die selben UV-Werte aufweisen wie unser eluiertes Reaktionsprodukt. Die Retrostruktur wird im IR-Spektrum durch das Dublett bei 955 und 977 cm^{-1} bestätigt.

Zone 3: Das aus dieser Zone eluierte Reaktionsprodukt ist Retro-bisdehydro-carotin. Die Maxima liegen im UV-Spektrum bei 456, 482 und 512 nm. Das IR-Spektrum bestätigt die Retrostruktur.

Der Umsatz der Reaktion beträgt beim Kryptoxanthin 60% in einer Stunde. Beim Isokryptoxanthin hingegen ist nach 15 Minuten bereits das gesamte Ausgangsprodukt umgesetzt. Es entstehen also bei beiden untersuchten Monohydroxicarotinoiden dieselben Reaktionsprodukte, und der Unterschied liegt somit nur in der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der allylischen und nicht-allylischen Hydroxylgruppen.

Wir konnten im weiteren bei Kurzzeitversuchen an Isokryptoxanthin zeigen, daß Retro-dehydro-carotin das primär entstehende Reaktionsprodukt ist. Nach 15 Minuten Reaktionszeit fanden wir aber bereits ungefähr das gleiche Verhältnis der Zonen wie nach einer Stunde. Wir untersuchten das Verhalten der beiden Reaktionsprodukte 3,4-Monodehydro-β-carotin und Retro-dehydro-carotin in $CHCl_3$/HCl 0,01-*n*. Es zeigte sich, daß beide ineinander umwandelbar sind und daß in beiden Fällen zusätzlich Retro-bisdehydro-carotin gebildet wird.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Autoreferat

H. Pfander, B. Brunner und E. C. Grob (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Die Reaktionsprodukte der säurekatalytischen Umsetzung von Dihydroxicarotinoiden*

Die Untersuchungen beschränkten sich auf die säurekatalytische Reaktion in sauerstofffreiem $CHCl_3$, welcher 1/100-*n* an HCl war, und auf die beiden symmetrisch gebauten Carotinoide Isozeaxanthin (4,4'-Dihydroxi-β-carotin), welches zwei allylständige Hydroxylgruppen aufweist und Zeaxanthin (3,3'-Dihydroxi-β-carotin) mit zwei nicht-allylischen Hydroxylgruppen.

Bringt man kristallisiertes Isozeaxanthin während einer Stunde unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur zur Reaktion, so sind auf dem Dünnschichtchromatogramm 5 Hauptzonen zu erkennen. Drei dieser Zonen entsprechen den bei den Umsetzungen der Monohydroxicarotinoide gefundenen Produkten:

Zone 1: 3,4-Monodehydro-β-carotin (UV: Maximum bei 455 nm in Hexan).

Zone 2: Retro-dehydro-carotin (UV: 441, 464 und 494 nm. IR: Dublett bei 955 und 977 cm^{-1}).

Zone 4: Retro-bisdehydro-carotin (UV: 456, 482 und 512 nm. IR: Dublett bei 955 und 977 cm^{-1}).

Die Zonen 3 und 5 sind dagegen im Vergleich zu den Monohydroxicarotinoiden neu.

Zone 3: 3,4,3',4'-Bisdehydro-β-carotin. Das UV-Spektrum weist charakteristischerweise keine Feinstruktur auf. Das Maximum ist gegenüber dem 3,4-Monodehydro-β-carotin um 10 nm nach längeren Wellen verschoben, was der Einführung einer neuen konjugierten Doppelbindung entspricht, und liegt bei 465 nm.

Zone 5: Anhydro-eschscholtzxanthin. Dieses Produkt weist Retrostruktur auf, wobei gegenüber dem Ausgangsprodukt drei neue konjugierte Doppelbindungen eingeführt wurden, so daß die Maxima im UV-Spektrum bei 460, 494 und 527 nm zu liegen kommen.

Alle UV-Werte wurden ohne vorherige Kristallisation der Produkte direkt nach der Desorption gemessen. Sie sind alle gegenüber dem *all-trans*-Wert um 5 bis 7 nm gegen kürzere Wellen verschoben. Es zeigte sich, daß es sich bei den einzelnen Zonen um Gemische von *cis-trans*-Isomeren handelt, die durch Einwirkung der Säure entstanden sind.

Bringt man Zeaxanthin unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion, so erhält man die gleichen 5 Carotinoidkohlenwasserstoffe, wobei im Vergleich zur Reaktion von Isozeaxanthin folgende Unterschiede zu beobachten sind: Erstens treten bei der Reaktion des Zeaxanthins weniger Monodehydroverbindungen auf. Zweitens ist der totale Umsatz des Zeaxanthins geringer, und schließlich tritt ein weiteres Produkt auf, das Kryptoxanthin (3-Hydroxi-β-carotin).

Um Angaben über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde einerseits Isozeaxanthin nur kurze Zeit umgesetzt und andererseits die einzelnen Reaktionsprodukte nochmals einer säurekatalytischen Reaktion in $CHCl_3$/HCl 0,01-*n* unterworfen.

Nach einer Reaktionszeit von fünf Sekunden konnten bei der Reaktion von Isozeaxanthin zwei Produkte isoliert werden, nämlich Retro-dehydro-carotin und Retro-bisdehydro-carotin. Die drei andern Produkte konnten nach dieser Zeit noch nicht beobachtet werden.

Durch vergleichende Versuche von Isokryptoxanthin und Isozeaxanthin kommt man auf folgenden Reaktionsverlauf:

Bei den Monohydroxicarotinoiden entsteht das Retro-bisdehydro-carotin ausschließlich über das Retro-dehydro-carotin. Beim Isozeaxanthin bildet sich das Retro-bisdehydro-carotin auf zwei Wegen: einerseits direkt und rasch aus dem Isozeaxanthin, andererseits durch eine Gleichgewichtsreaktion aus dem Retro-dehydro-carotin.

Wie bei den Monohydroxicarotinoiden konnte auch hier die gegenseitige Umwandlung von 3,4-Monodehydro-β-carotin und Retro-dehydro-carotin unter gleichzeitiger Bildung von Retro-bisdehydro-carotin gezeigt werden. Bei der Reaktion von Retro-bisdehydro-carotin in $CHCl_3$/HCl 0,01-*n* konnten nach einer Stunde Reaktionszeit alle 5 Carotinoidkohlenwasserstoffe isoliert werden. Dagegen konnte eine Rückreaktion des Anhydro-eschscholtzxanthins zu den gesättigteren Kohlenwasserstoffen nicht beobachtet werden.

Die Tatsache, daß bei der Umsetzung der Monohydroxicarotinoide kein Anhydro-eschscholtzxanthin und 3,4,3′,4′-Bisdehydro-β-carotin isoliert wurde, obschon Retro-bisdehydro-carotin vorhanden ist, aus dem sich diese beiden Produkte bilden können, dürfte eine Frage der auftretenden Mengen sein. Weil bei der Umsetzung der Monohydroxicarotinoide das Retro-bisdehydro-carotin nicht direkt entstehen kann und damit in geringerem Maße entsteht, sind diese beiden Folgeprodukte dünnschichtchromatographisch nicht mehr erfaßbar.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

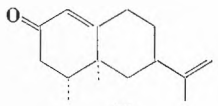
Autoreferat

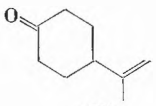
M. Pesaro, G. Bozzato und P. Schudel (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf-Zürich), *Die Synthese von rac. Nootkaton*

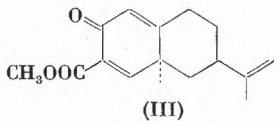
Das Sesquiterpenketon Nootkaton (I)[1] wurde aus dem Holz von *Chamaecyparis Nootkatensis*[2] sowie aus der Grapefruit und anderen Citrusfrüchten[3] isoliert.

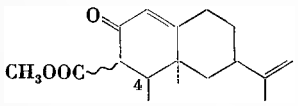
Ausgehend von 4-Isopropenyl-cyclohexanon (II), welches aus 4-Acetyl-1-äthoxi-1-cyclohexen[4] hergestellt werden kann, ließ sich rac. Nootkaton über die Zwischenstufen (III), (IV) und (V) synthetisieren[5].

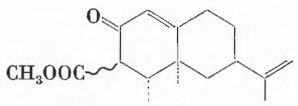
Die Epimerisierung am C-4 des Enons (IV) gelang durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon und nachfolgender Reduktion mit Natriumborhydrid in Pyridin. Verseifung und Decarboxylierung des erhaltenen Enons (V) führte zu rac. Nootkaton.


(I)


(II)


(III)


(IV)


(V)

[1] W. D. MacLeod jr., *Tetrahedron Letters 1965*, 4779.
[2] H. Erdtman und Y. Hirose, *Acta Chem. Scand. 16* (1962) 1311.
[3] W. D. MacLeod jr. and N. M. Buigues, *J. Food Sci. 29* (1964) 565.
[4] A. A. Petrov, *J. Gen. Chem.* (USSR) *17* (1947) 538; *Chem. Abstr. 42* (1948) 881 g.
[5] M. Pesaro, G. Bozzato und P. Schudel, *Chem. Comm. 1968*, 1152.

Autoreferat

A. Pfiffner und U. Schwieter (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthese juvenilhormonaktiver Verbindungen* (wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert; eine kurze Originalmitteilung erscheint voraussichtlich vorgängig in der *Chimia).*

Verena Trummer, W. Hofmann und M. Rottenberg (Laboratorium Wimmis und Universität Bern), *Über die Spezifizität allosterischer Effektoren bei der trypsinkatalysierten Esterhydrolyse*

It is well known that during deacylation of acyl trypsin the enzyme is subject to activation by both substrate and product, and furthermore, that this effect is specific to substrates or products derived from *p*-toluene sulfonyl-L-arginine[1–6] or *p*-toluene-sulfonyl-L-lysine.[7] – We have now found:

1) There is no correlation between being a good substrate and a good activator. Example: Benzyloxycarbonyl-L-arginine ethyl ester (see [8]) is a better substrate than Tos-Arg-OEt at low substrate concentrations but has no activating effect on the enzyme.

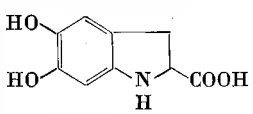
2) The bulky methyl substitutent on the aromatic ring (tosyl group) is not responsible for the activating effect. *p*-Methyl-benzyol-L-arginine ethyl ester is very similar to the benzoyl compound; it has about the same hydrolysis rate and gives no activation. On the other hand, benzenesulfonyl-L-arginine ethyl ester is a very good substrate, and a good activator like the *p*-methyl substituted analog. It is concluded that capacity to activate trypsin *is an intrinsic property of substrates containing an aromatic sulfonamide group.* The results are discussed in terms of an *allosteric model* similar to that proposed earlier by Béchet and Yon[2].

[1] C. G. Trowbridge, A. Krehbiel and M. Laskowski jr., *Biochemistry 2* (1963) 843.
[2] J. J. Béchet and J. Yon, *Biochim. Biophys. Acta 89* (1964) 117.
[3] S. M. Howard and J. W. Mehl, *Biochim. Biophys. Acta 105* (1965) 594.
[4] H. L. Trenholm, W. E. Spomer and J. F. Wootton, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4281–2.
[5] M. Gemperli, W. Hofmann and M. Rottenberg, in *Proceedings of the Conference on Structure and Reactions of* DFP *Sensitive Enzymes*, edited by E. Heilbronn, Stockholm 1967, p. 103.
[6] J. Labouesse and M. Gervais, *European J. Biochem. 2* (1967) 215.
[7] Su-Sun Wang and F. H. Carpenter, *J. Biol. Chem. 243* (1968) 3702.
[8] G. G. Glenner, V. K. Hopsu and L. A. Cohen, *J. Histochem. Cytochem. 12* (1964) 545.

Authors' Summary

H. Wyler und J. Chiovini (Institut de chimie organique, Université de Lausanne), *Cyclodopa (Leukodopachrom)*

Die bisher nur beim Abbau des Randenfarbstoffes Betanin isolierte natürliche Aminosäure Cyclodopa ist von Interesse sowohl bezüglich ihrer Biogenese als auch hinsichtlich ihrer noch unbekannten metabolischen Bedeutung. Es ist nunmehr gelungen, diese äußerst sauerstoffempfindliche Verbindung auf dem lange vergeblich versuchten Weg der Reduktion des aus ihr entstehenden roten Chinons Dopachrom synthetisch zugänglich zu machen *(Helv. Chim. Acta 51* [1968] 1476–94).



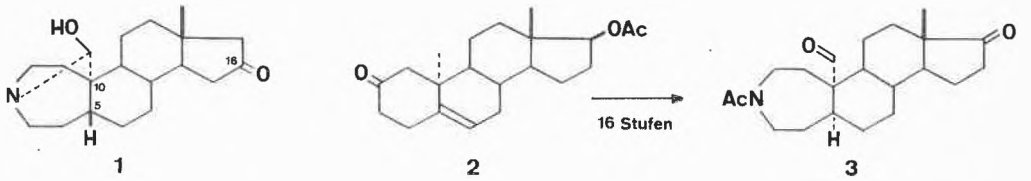
Dopachrom-methylester, der quantitativ bei der Oxydation von Dopamethylester mit Kaliumhexacyanoferrat(III) bestimmter Konzentration bei *p*H 8 entsteht, wird mit frischer Dithionitlösung glatt zu Cyclodopa-methylester reduziert; so-

fortiges Ansäuern der Reaktionslösung verhindert die Rückoxydation desselben während der folgenden Eindampfoperation. Durch Acetylierung wird Cyclodopa-methylester in sein stabiles, isolierbares Triacetyl-derivat überführt, aus welchem Cyclodopa durch anaerobe Hydrolyse freigesetzt werden kann.

Autoreferat

R. Binder und H. Wehrli (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Weitere synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Steroidalkaloide*

Die Partialsynthese von zwei zum Steroidalkaloid Cycloneosamandion (1)[1] bezüglich Verknüpfung der Ringe A und B sowie der Lage der Ketogruppe im Ring D isomeren Verbindungen 5 und 6 werden ausgehend von 3-Oxo-17β,19-diacetoxy-Δ^4-androsten (4)[2] besprochen. Weiterhin wird über die Überführung von 2[3] in das N-Acetylderivat 3 des zu 5 und 6



stereoisomeren Aldehydammoniaks mit 5α, 10α-Konfiguration berichtet.

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

[1] Für eine Übersicht vgl. G. Habermehl, *Naturwiss. 53* (1966) 123.
[2] E. Pfenninger *et al.*, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 772.
[3] C. Ganter *et al.*, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 2403.

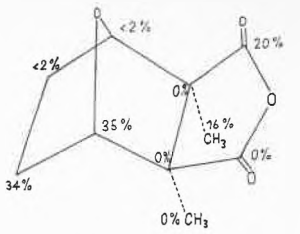
Autoreferat

Ch. Schlatter, A. Dürsteler-Meier und H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Biosynthese des Käferinhaltsstoffes Cantharidin*

Die Untersuchung der Biosynthese des Cantharidins wurde aus zwei Gründen in Angriff genommen:

1. Bei einem Aufbau aus 2 Isopreneinheiten wäre eine Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung notwendig, was bisher auf dieser Stufe noch nie gefunden worden war.
2. Aus der Beobachtung, daß Insekten wahrscheinlich nicht imstande sind, aus Essig- oder Mevalonsäure Steroide aufzubauen, und auf Grund von Untersuchungen in unserem Institut, in welchen nur ein minimaler Einbau von Mevalonsäure in die isoprenoiden Ameiseninhaltsstoffe Dendrolasin und Iridodial erreicht wurde, kann vermutet werden, daß der Aufbau isoprenoider Substanzen bei Insekten anders verläuft als bei Säugetieren oder Pflanzen.

Nach Injektion von ^{14}C-2-Mevalonat an *Lytta vesicatoria* L. stellten wir im isolierten Cantharidin folgende Aktivitätsverteilung fest:



Cantharidin

Eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung findet offenbar nicht statt. Wir vermuten einen Weg über das Sesquiterpen Farnesol, welches auf vorläufig noch unbekannte Art und Weise unter Verlust seiner C-Atome 1, 5, 6, 7 und 7′ in Cantharidin umgewandelt wird.

Autoreferat

J. Ammeter (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), Chemische Bindung und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von Cu$^{(II)}$-Komplexen in Einkristallen (als Kurze Mitteilung auf Seite 469 veröffentlicht).

H. Hollenstein (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Kristallspektren von Acetaldehyd*

Im Rahmen einer größeren spektroskopischen Arbeit über Acetaldehyd wurden Infrarotspektren von polykristallinen Schichten dieser Substanz untersucht. Die Experimente wurden ausgeführt mit einer Tieftemperaturzelle konventioneller Bauart. Je nach der Temperatur des Fensters (CsJ), das man mit der Substanz bedampfte, wurden verschiedene Festkörperphasen erhalten. Reine Phasen entstanden bei Aufdampftemperaturen von $-160\,^\circ$C und $-195\,^\circ$C. Das Spektrum der Phase, die bei $-160\,^\circ$C gebildet wurde, ist im wesentlichen das Spektrum eines orientierten, leicht gestörten Moleküls, d.h. die Absorptionsfrequenzen sind gegenüber dem Gasspektrum leicht verschoben, hingegen treten praktisch keine Aufspaltungen auf. Im Spektrum der Phase, die bei $-195\,^\circ$C entstand, erkennt man nebst solchen Verschiebungen eine Reihe von Aufspaltungen, teils in zwei, teils in drei Komponenten. Diese Aufspaltungen sind verträglich mit den Resultaten einer Faktorgruppenanalyse, die aufgrund der von A. J. Richard bestimmten Kristallstruktur von Acetaldehyd (Raumgruppe C_{2v}^9, 4 Moleküle in allgemeiner Lage pro Elementarzelle) ausgeführt

wurde. Im Spektrum eines Mischkristalls Acetaldehyd/Acetaldehyd-d_4, Mischverhältnis 1:1, verschwinden die meisten dieser Aufspaltungen, was beweist, daß es sich bei diesen Aufspaltungen wirklich um Faktorgruppenaufspaltungen handelt.

Eine Publikation über diese Arbeit wird zu späterem Zeitpunkt an noch nicht festgelegter Stelle erscheinen.

Autoreferat

WALTER A. KUMMER und URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Kinetische Studien an angeregten Elektronenzuständen*

Ein Aminco-Spektrophotofluorimeter wurde für die vorliegenden Messungen durch Einbau eines schnellen und empfindlichen Photomultipliers mit Operationsverstärkerausgang, einer temperaturregulierten Tieftemperaturmeßzelle und einem Wellenlängenantrieb mit Schrittmotor modifiziert. Die Schrittmotoreinheit ermöglicht in Verbindung mit einem Mittelwertsrechner eine genau reproduzierbare Aufsummierung der spektralen Information. Die in der Praxis gewählte 64fache Wiederholung führt zu einer 8fachen Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der Einfachmessung. Die Meßdaten wurden in Lochstreifen gestanzt und auf einem Computer ausgewertet. Ein Algol-Programm ermöglichte eine Normalisierung und Korrektur der im Einstrahlbetrieb aufgenommenen Lumineszenzspektren.

Bei fester Anregungs- und Beobachtungswellenlänge können mit dem Mittelwertsrechner die Lumineszenzabklingkurven zeitrichtig aufsummiert werden. Diese Kinetikkurven wurden ebenfalls mit einem Algol-Programm analysiert.

Kinetikmessungen wurden am relativ langlebigen Triplett-Zustand von Phenanthren durchgeführt (nach der Methode von PARKER gereinigt: < 1 p.p.m. Anthracen). Neben Phosphoreszenz P (20000 cm^{-1}) und verzögerter Fluoreszenz DF (28000 cm^{-1}) wurde bei 23000 cm^{-1} eine weitere Lumineszenz gefunden, die von AZUMI und MCGLYNN[1] aufgrund des Temperaturverhaltens als verzögerte Eximerfluoreszenz DEF bezeichnet wurde. Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß die Anregungsspektren der P und der DF sowohl untereinander als auch mit dem Absorptionsspektrum von Phenanthren übereinstimmen. Das Anregungsspektrum der Lumineszenz bei 23000 cm^{-1} weicht jedoch deutlich davon ab und dürfte damit viel mehr auf eine Verunreinigung als auf verzögerte Eximerfluoreszenz zurückzuführen sein. Die Kinetikmessungen lieferten in guter Übereinstimmung mit dem Schema von PARKER[2,3] ungefähr doppelt so große Werte für die Lebensdauer der Phosphoreszenz als für jene der verzögerten Fluoreszenz. Die Lebensdauer der Lumineszenz bei 23000 cm^{-1} war jedoch deutlich verschieden.

Die große Empfindlichkeit der vorliegenden Anordnung sowie der Vorteil der Mittelung über mehrere Kurven gestattet selbst in 10^{-5}M Lösungen von Phenanthren in EPA bei 77°K verzögerte Fluoreszenz sowie Lumineszenz bei 23000 cm^{-1} zu beobachten. Diese wesentliche Ausweitung des Experimentierbereiches ist auch von theoretischem Interesse, da ja die DF von Phenanthren auf bimolekulare Prozesse zurückgeführt wird, der mittlere Abstand der Phenanthrenmoleküle unter diesen Bedingungen jedoch etwa 600 Å beträgt.

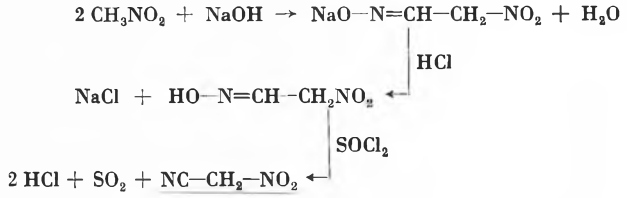
Eine statistische Analyse der Kinetikkurven und weitere Experimente zur genauen Abklärung des Ursprunges der 23000 cm^{-1} Lumineszenz sind im Gange. Eine umfassende Veröffentlichung der Beschreibung der Apparatur und der Experimente in den *Helv. Chim. Acta* ist in Vorbereitung.

[1] T. AZUMI und S. P. MCGLYNN, *J. Chem. Physics 41* (1964) 3131.
[2] C. A. PARKER und C. G. HATCHARD, *Proc. Roy. Soc. A269* (1962) 574.
[3] U. WILD und HS. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1843.

Autoreferat

M. RIBEAUD (Physikalisch-Chemisches Institut der ETH, Zürich), *Aufstellung eines Modells für die Berechnung des Mikrowellenspektrums von Nitroacetonitril*

a) *Darstellung und Reinigung des Nitroacetonitrils**. Nitromethan wird in Natronlauge zu Natriummethazonat kondensiert. Die wäßrige Lösung wird dann angesäuert und die Methazonsäure mit Äther extrahiert. Diese ätherische Lösung wird mit Thionylchlorid behandelt:



Nitroacetonitril schmilzt bei etwa − 15°C und explodiert unter Vakuum (0,1 mm Hg) bei etwa 75°C. Nach der Destillation zeigte ein Gaschromatogramm, daß die erhaltene Substanz 99% rein war. Das NMR-Spektrum besteht aus einem einzigen Signal (bei 5,55 p.p.m.), was auf einen Satz von zwei symmetrischen Protonen schließen läßt. Die letzten Spuren leicht flüchtiger Substanzen wurden durch MW-Spektrum (7900 bis 8000 und 9000 bis 9300 GHz) nachgewiesen. Sie konnten unter hohem Vakuum entfernt werden, so daß das MW-Spektrum reproduzierbar wird.

b) *Geometrie und Berechnung der Energie.* Die Sauerstoffatome bilden einen internen Rotator. Der restliche Teil besitzt eine Symmetrieebene, und der interne Rotator, falls das Potential hoch ist, liegt entweder in dieser Ebene ($\tau = 0$) oder senkrecht dazu ($\tau = 90°$). τ ist der Parameter der internen Rotation. Die Konformationsanalyse aufgrund des IR-Spektrums erlaubte keine einwandfreie Bestimmung des Winkels τ, obschon die planare Konformation die wahrscheinlichste ist. Die Barriere der internen Rotation konnte durch Beobachtung der entsprechenden Übergänge nicht festgestellt werden. Aus diesen Gründen wurde ein «Semi-rigid»-Modell** eingeführt. Der Hamilton-Operator wird:

$$H = \tfrac{1}{2}(\vec{P}p)\, g^{mn}(\tau) \begin{pmatrix} P \\ p \end{pmatrix} + V(\tau),$$

wo P die Drehimpulse im kartesischen Koordinatensystem sind ($\vec{e}_3$ parallel zur internen Rotationsachse) und p der zu τ konjugierte Impuls. Der Tensor g wurde aus der Geometrie exakt berechnet; er enthält fünf Parameter. Das Potential wird vorläufig in zwei Teile zerlegt:

$$V(\tau) = \sum_n \tfrac{1}{2} V'_{2n}(1 - \cos 2n\tau)$$ (elektrostatischer und elektrodynamischer Anteil)

$$+ \sum_{i=1}^{3N-7} \delta_{\bar{v}_i v_i}(v_i + \tfrac{1}{2})\, v_i(\tau)$$ (Änderung der Vibrationsfrequenzen als Funktion von τ)

Die Beobachtung von MW-Übergängen der Molekel in vibration-angeregten Zustände wird erst diese Zerlegung rechtfertigen. Das Übersichtspektrum enthält viele aufgespaltene Linien, so daß die Quadrupolwechselwirkung der zwei Stickstoffkerne als Störung erster Ordnung in die Rechnung eingeführt wurde. Die Gruppe des Hamilton-Operators ist das direkte

* Nach STEINKOPF, *Ber. dtsch. chem. Ges. 41* (1908) 1048.
** Eine ausführliche Berechnung wird nächstens in *J. Mol. Physics* erscheinen.

Produkt der Drehgruppe mit der Vierergruppe. Die symmetrisierte Basis ist eine Kombination der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels mit den trigonometrischen Funktionen von τ

$$(\psi_{JKM}\,\varphi_{mn} \text{ mit } \varphi_{mn} = \cos 2n\tau,\ \sin 2n\tau,\ \cos(2n+1)\tau,\ \sin(2n+1)\tau,\ n = 1,2\ldots)$$

In dieser Basis wird die Energiematrix reell, unendlich-dimensional. Die niedrigsten Eigenwerte können aber trotzdem mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden.

Das Modell ist gültig für beliebige V und erlaubt im Prinzip, aus dem Mikrowellenspektrum die Geometrie der Molekel, V und die Quadrupolkopplung zu bestimmen. Falls V groß genug ist, darf man $H(\tau)$ um $= 0°$ oder $90°$ (je nach Konformation) entwickeln und mit den zwei oder drei ersten Ordnungen in τ mit dem Produkt $\psi_{JKM}\,H_n(\tau)$ (Hermit-Polynome) als Basis die Energie berechnen. *Autoreferat*

MARIO CH. STUDER und URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten*

Eine Messung der äußerst kurzen Lebenszeiten optisch angeregter Singlettzustände organischer Moleküle ist bei der Abklärung von photochemischen Reaktionsmechanismen von großer Wichtigkeit. In dieser Arbeit soll eine Apparatur beschrieben werden, die Fluoreszenzabklingkurven durch Messen der Antwort auf gepulste Anregung bestimmt. In Abb. 1 ist das Blockschema der Apparatur dargestellt.

Die Substanz in der Meßzelle MZ wird durch monochromatisches Licht (IF 1) mit der Nanosekundenlichtquelle LQ angeregt. Die Fluoreszenz wird nach Passieren des Filtermonochromators IF 2 im Photomultiplier PM in ein Stromsignal umgewandelt. Das Oszilloskop SO «tastet» das Photomultipliersignal PMS eine bestimmte Zeit $t = k \cdot T/N$ nach dem Eintreffen des Triggersignals TL der gepulsten Lichtquelle LQ ab. Diese Zeit t wird durch das fest eingestellte Meßintervall T des Samplingoszilloskops und die horizontale Ablenkspannung ($k = 1 \ldots N$) des Mittelwertsrechners MW bestimmt ($N = 1024$). Ein Ausgangspuls des Samplingoszilloskops TS zeigt an, wann die primäre Samplingmessung beendet ist. Dieses Signal bewirkt die Digitalisierung und Speicherung des Ausgangssignals SS des Samplingoszilloskopes im Kanal k des Mittelwertsrechners. Gleichzeitig wird die horizontale Ablenkspannung um eine Einheit erhöht, und das Samplingoszilloskop ist von neuem bereit, eine Messung zur Zeit $(k+1)\,T/N$ durchzuführen. Nach 1024 Einzelmessungen ist das ganze Fluoreszenzsignal einmal abgetastet. Dieser Vorgang dauert bei einer Repetitionsfrequenz von 1 kHz der Lichtquelle etwa 1 Sekunde. Durch zeitrichtiges Aufsummieren von n Durchgängen kann das Signal «zu Rausch Verhältnis» um einen Faktor $\sqrt{n}$ verbessert werden. Die im Mittelwertsrechner gespeicherten Abklingkurven werden auf Lochstreifen herausgelesen und auf einen Großcomputer ausgewertet. Durch Falten der Lichtpulsform mit möglichen Fluoreszenzzerfallsfunktionen wird die gemessene Fluoreszenzkurve nach der Methode der kleinsten Quadrate angenähert.

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer von Anthracen (4,7 ns) und Fluoreszein (6,8 ns) ergaben Werte, die mit Literaturdaten in Einklang sind. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur in der *Helv. Chim. Acta* ist in Vorbereitung. *Autoreferat*

URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Zur Photochromie der Dehydrodianthrone.* PPP-*Rechnungen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 473 veröffentlicht).

G. ANDEREGG (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Thermodynamik der Ionenpaarbildung* (als Kurze Mitteilung auf Seite 477 veröffentlicht).

R. SIEGRIST und T. GÄUMANN (ÉPUL, Lausanne), *Radiolyse von Benzol-Brombenzol-Gemischen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 480 veröffentlicht).

M. COSANDEY (Institut de chimie physique, ÉPUL, Lausanne), *Formation of Alkylcyclohexanes in the Radiolysis of Cyclohexane*

Radiolysis of cyclohexane vapor has been extensively studied so far.[1,2] Most important product is molecular hydrogen, with a G-value between 4 and 8. Following products are, in the order

[1] G. FREEMAN, *J. Chem. Physics 34* (1961) 1726.
M. BLACKFORD and P. DYNE, *Can. J. Chem. 42* (1964) 1165.
J. MILHAUD, *C.R. Acad. Sci. 260* (1965) 6363.
[2] C. THEARD, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 3292.

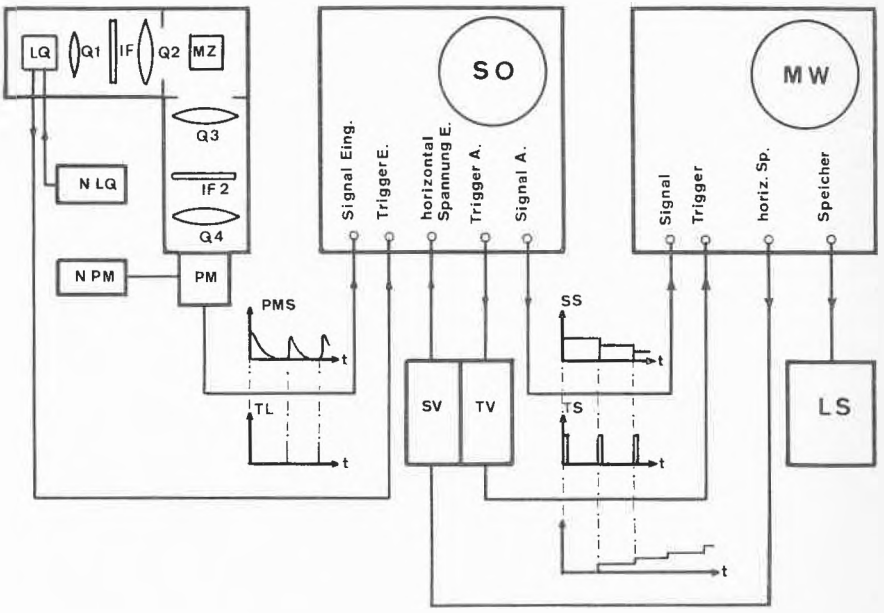


Abb. 1. Blockschema

LQ	Lichtquelle
NLQ	Netzgerät-Lichtquelle
IF 1, IF 2	Interferenzfilter
MZ	Meßzelle
Q1, Q2, Q3, Q4	Quarzlinsen
PM	Photomultiplier
NPM	Netzgerät-Photomultiplier
PMS	Photomultipliersignal
TL	Triggersignal-Lichtquelle
SO	Samplingoszilloskop
TS	Triggersignal-Ausgang
SS	Samplingoszilloskopsignal
TV	Triggersignalverstärker
SV	Horizontal-Ablenkspannungsverstärker
MW	Mittelwertsrechner
LS	Lochstreifenstanzer

of importance, cyclohexene ($G = 0.8$ to 2.0), ethylene ($G = 1.35$ to 2.8). The other lighter hydrocarbons are formed with low efficiencies ($G \leq 1.0$). The only heavier products reported in literature are C_{12}-hydrocarbons like bicyclohexyle, and no hydrocarbons with 7 to 11 carbon atoms has ever been systematically studied. Only L. THEARD[2] reported formation of ethyl- and propylcyclohexane with G-values of 0.3 and 0.2, respectively. This study will be the subject of the present paper.

100 ml Pyrex ampules have been filled with 40 mg Phillips Cyclohexane, then irradiated to Co-60 γ-rays in a Gammacell whose dose rate was 0.45 Mrad/hr. Irradiated samples were analyzed by vapor phase chromatography in a SE 30 column whose temperature gradually varied from 50 °C to 180 °C. G-values were extrapolated to zero doses (see Table 1). No other hydrocarbons were detected in this range. There is still some doubt about the product mentionned as isopropyl-cyclohexane, which may also be propenylcyclohexane.

Table 1. G-values in cyclohexane

	25 °C		75 °C		110 °C	
Methyl-cyclohexane	0.095		0.03		0.03	
Ethyl-cyclohexane	0.21		0.13		0.11	
Isopropyl-cyclohexane	0.08	0.10	0.06	0.08	0.055	0.073
n-Propyl-cyclohexane	0.019		0.019		0.018	
n-Butyl-cyclohexane	0.053		0.040		0.040	
n-Pentyl-cyclohexane	0.01		–		–	
n-Hexyl-cyclohexane	0.02		–		–	

Supposedly alkylcyclohexane molecules are formed by radical recombination, that is without reactions of ions. Ethylcyclohexane for example may have been formed by following reactions:

$$CH_3{-}CH_2\cdot + C_6H_{11}\cdot \rightarrow C_6H_{11}C_2H_5$$
$$\cdot CH_2{-}CH_2\cdot + C_6H_{11}\cdot \rightarrow C_6H_{11}C_2H_4\cdot$$

Fragments will be designed by their number of carbon atoms regardless of their structure.

Reaction rate for alkylcyclohexane formation is given by

$$\frac{d}{dt}[C_6H_{11}R] = 10^{-3}\cdot\varrho\cdot I\cdot G(RC_6H_{11}) = k[R\cdot][C_6H_{11}\cdot]$$

where I is the source intensity in Mrad/s, ϱ the density, k the recombination reaction rate, and G the usual radiolysis efficiency.

If the reaction rate does not depend upon the nature of the radical, then the following relation holds for any R:

$$\frac{[R\cdot]}{[C_2\cdot]} = \frac{G(C_6H_{11}R)}{G(C_6H_{11}C_2H_5)}$$

and the relative radical concentration can be derived at 75 °C:

$$[C_1] : [C_2] : [C_3] : [C_4] : [C_5] = 23 : 100 : 61 : 30 : < 5$$

The ring of the molecule must have been broken in two points in order to explain the formation of these radicals. A third rupture in the same molecule is improbable because it would yield a much higher concentration in C_1. When the first C—C bond has been broken, the second scission will occur on the weakest C—C bond of the remaining fragment. Using the LCBO approximation, K. HIROTA[4] has recently calculated the electron density in the highest occupied σ-bond. The three possible ruptures have the following probabilities:

$C_1 + C_5$: $p_1 = 0.088$
$C_2 + C_4$: $p_2 = 0.522$
$C_3 + C_3$: $p_3 = 0.390$

In the steady state approximation, two ruptures in the cyclohexane ring will then yield following concentrations:

$$[C_1] : [C_2] : [C_3] : [C_4] : [C_5] = 17 : 100 : 72 : 100 : 17$$

Comparison with radiolysis results shows relative agreement for C_1, C_2, C_3 fragments only. Consequently heavy fragments C_4 and C_5 are prevented to recombine with cyclohexal radicals. This may due to their being charged. In effect, mass spectra of cyclohexane display a maximum intensity for C_4 ions, as ions intensity[5] are in the ratio:

$$C_2^+ : C_3^+ : C_4^+ : C_5^+ = 31 : 65 : 100 : 22$$

There is a striking analogy between the intensity of C_n^+ peak in mass spectra and relative concentration of C_{6-n} radical as calculated from radiolysis. Tentatively, following pattern may by proposed in order to explain C—C bond rupture in cyclohexane:

1) initial ionization,
2) scission of the first C—C bond,
3) scission of the second C—C bond.

It yields two fragments: one ion C_n^+ and one radical C_{6-n}. Intensity of C_n^+ as measured in mass spectra is equal to relative C_n^* concentration, as measured in radiolysis.

Summarized by the Author

RÉMY LIARDON (Institut de chimie physique de l'ÉPUL, Lausanne), *Fragmentation de l'hexane sous impact électronique*

Les derniers travaux entrepris sur la fragmentation des *n*-alcanes[1,2,3,4] ont montré la complexité des réactions subies par ces composés, à première vue simple, dans la source d'un spectromètre de masse. Pour obtenir des renseignemts plus précis, nous avons entrepris l'étude systématique de la fragmentation du *n*-hexane par la méthode du marquage au deutérium. L'analyse des ions formés dans la source a été effectuée au moyen d'un spectromètre à double focalisation dont nous avons utilisé les deux avantages: 1° La haute résolution qui permet de distinguer tous les fragments contenant au plus quatre atomes de C; 2° La possibilité d'enregistrer les pics métastables selon la méthode décrite par MCLAFFERTY *et al.*[5]

Cette étude nous permet une première description du schéma de fragmentation du *n*-hexane. On peut y distinguer plusieurs types de réactions:

a) formation d'un ion $C_nH_{2n+1}^+$ à partir de l'ion moléculaire,
b) formation d'un ion $C_nH_{2n}^+$ à partir de l'ion moléculaire,
c) fragmentation ultérieure des ions formés sous a) et b).

La réaction a) est en principe la scission d'une liaison C—C. On constate en réalité l'existence d'un mécanisme parallèle consistant en la formation d'un radical alcoyle à l'intérieur même de la molécule d'hexane ionisée, sans que les atomes situés aux extrémités de la chaîne y participent. Ainsi, par exemple, l'ion pentyle est formé, à concentration égale, par la perte d'un

[1] J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, A. TOPHAM et A. E. WILLIAMS, *J. Chem. Physics 65* (1961) 114.
[2] M. V. GUR'EV et M. V. TIKHOMIROV, *Zh. Fiz. Khim. 32* (1958) 2731.
[3] NGUYEN DINH-NGUYEN, R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN et E. STENHAGEN, *Ark. Kemi 18* (1961) 393.
[4] S. MEYERSON, *J. Chem. Physics 42* (1965) 2181.
[5] T. W. SHANNON, T. E. MEAD, C. G. WARNER et F. W. MCLAFFERTY, *Anal. Chem. 39* (1967) 1748.

[3] K. HIROTA and Y. NIWA, *J. Physic. Chem. 72* (1968) 5.
[4] API Research Project No. 44.

groupe méthyle situé en bout de chaîne ou par l'expulsion d'un groupe méthylène de la position 3 ou 4 accompagné d'un atome d'hydrogène pris n'importe où dans le reste de la molécule. Dans le cas de l'ion butyle, un mécanisme semblable est également valable, mais dans une plus faible proportion.

La réaction b) correspond à l'élimination d'une molécule d'alcane, par scission d'une liaison C—C puis déplacement d'un atome d'hydrogène. D'après la distribution des produits de ces réactions, il ne semble pas que la seconde étape de la réaction soit spécifique. L'atome d'hydrogène peut provenir de n'importe quelle position, avec une probabilité plus faible cependant pour les atomes d'hydrogène fixés sur les carbones primaires.

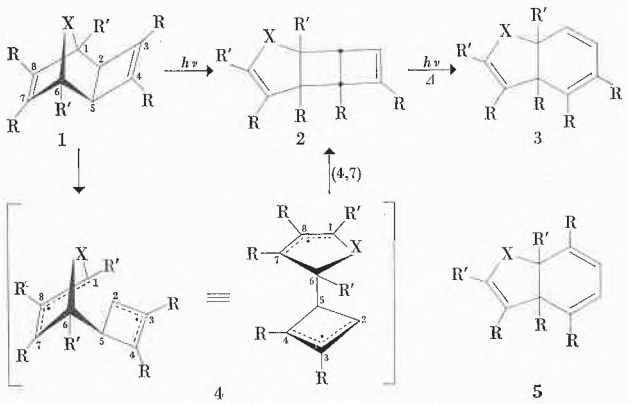
Le dernier type de réaction est de loin le plus complexe. D'après la distribution des produits, on constate que les ions primaires (formés par réaction a ou b) subissent de profonds réarrangements. C'est le cas notamment pour les ions pentyle et butyle dont les produits de fragmentation sont distribués de manière tout à fait statistique dans les spectres des hexanes deutérés. On ne remarque, d'autre part, pas de différence de comportement entre les ions pentyles formés suivant l'un ou l'autre des mécanismes correspondant à la réaction a).

Autoréféré

W. Eberbach und H. Prinzbach (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Photochemische Umlagerungen im Tricyclo[4,2,1,0^{2,5}] Nonadien-System*

Bei Belichtung werden die in ihrer Geometrie fixierten, trizyklischen 1,5-Diene 1[1] zu 2 umgewandelt. Die Stellung der Substituenten sowie die *anti*-Stellung um den zentralen Vierring werden durch spektroskopische Daten belegt[2].

Wir erklären das Reaktionsergebnis mechanistisch mit einer Spaltung der Bis-allylbindung 1–2 zu dem durch Estergruppen stabilisierten Bis-allylradikal 4 und nachfolgender Bindungsbildung zwischen den substituierten C-Atomen 4 und 7. Formal stellt somit die Isomerisierung 1 → 2 eine – bislang nicht beobachtete[3] – photochemisch ausgelöste Cope-Umlagerung dar.



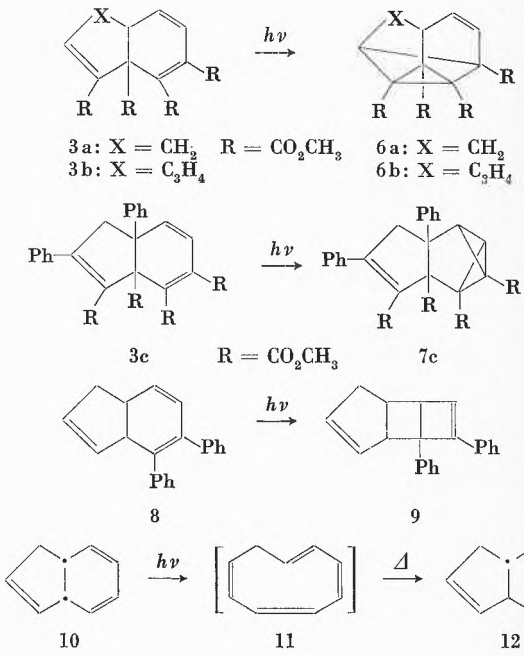
a: X = CH_2; R′ = H
b: X = C_3H_4; R′ = H
c: X = CH_2; R′ = Ph[4]
d: X = O; R′ = H[4]
e: X = $NCOCH_3$; R′ = H[4]
R = CO_2CH_3

[1] W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia 21* (1967) 588; H. Prinzbach, M. Arguelles, P. Vogel und W. Eberbach, *Angew. Chem. 79* (1967) 1103.
[2] W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2490.
[3] R. F. C. Brown, R. C. Cookson und J. Hudec, *Chem. Comm. 1967*, 823.
[4] H. Prinzbach, M. Arguelles, R. Fuchs, M. Thyes und W. Eberbach, unveröffentlicht.

Die Photoreaktion 1 → 2 kann bei den Derivaten a, b, d, e nur in Anwesenheit eines Sensibilisators (Aceton; E_T etwa 80 kcal/Mol) erreicht werden. Möglicherweise verläuft aber auch 1c → 2c infolge intra- oder intermolekularer Autosensibilisierung durch die Phenylgruppen über einen angeregten Triplettzustand.

Bei weiterer Belichtung oder thermischer Anregung von 2a — 2e werden unter Öffnung des Cyclobutenrings die bizyklischen Verbindungen 3 erhalten. Im Falle von 3e kann jedoch die Alternativstruktur 5e noch nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Die direkte Bestrahlung der Dihydroinden-Derivate 3a, 3b führt über eine $[2\pi + 2\pi]$-Cycloaddition zu den Tetrazyklen 6a, 6b[2]. Unter gleichen Photolysebedingungen wird das durch zwei Phenylgruppen zusätzlich substituierte bizyklische Trien 3c zu 7c isomerisiert; eine derartige Bicyclo[1,1,0]butan-Bildung aus einem Cyclohexadien-Derivat ist u. E. bisher nicht bekannt. Wir haben keinen Hinweis für die bei einfachen Cyclohexadien-(1,3)-Verbindungen übliche Ringöffnung.



3a: X = CH_2 R = CO_2CH_3 6a: X = CH_2
3b: X = C_3H_4 6b: X = C_3H_4

3c R = CO_2CH_3 7c

Vor allem im Vergleich mit den schon bekannten Reaktionen 8 → 9[5] und 10 → 11 → 12[6] dokumentieren diese Beispiele einmal mehr den Einfluß der Substituenten auf den Verlauf der Desaktivierung angeregter Zustände und speziell die geringe Tendenz des 8,9-Dihydroinden-Gerüsts zum Übergang in das Cyclononatetraen-System.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4734) für großzügige Unterstützung.

[5] H. Prinzbach und D. Hunkler, unveröffentlicht.
[6] E. Vogel, W. Grimme und E. Dinné, *Tetrahedron Letters 1965*, 391.

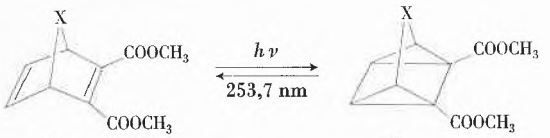
Autoreferat

G. Kaupp und H. Prinzbach (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Photochemische 2σ → 2π-Umwandlungen*

Die aus den Norbornadienen **1** photochemisch zugänglichen Quadricyclane **2**[1] bilden bei Bestrahlung mit dem Licht eines

[1] Übersicht: H. Prinzbach, Photochemical Reactions with Nonconjugated Dienes, *Pure & Appl. Chem. 16* (1968) 17.

Quecksilberniederdruckbrenners unter Spaltung zweier σ-Bindungen und Ausbildung zweier π-Bindungen die Norbornadiene **1** zurück.



1 **2**

a) X = CH_2

b) X =

c) X =

Die Lage der dabei erreichten Photogleichgewichte (Tabelle 1) wird bestimmt vom Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von **2** und **1** und dem Verhältnis der Quantenausbeuten für die Hin- und Rückreaktion.

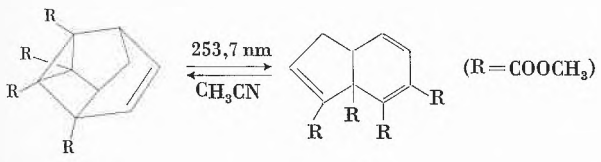
Tabelle 1. Photogleichgewichte bei 253,7 nm*

System	Lösungsmittel	% **2**	(ε)	% **1**	(ε)	$\varepsilon_1 c_{1\infty}/\varepsilon_2 c_{2\infty}$	$\emptyset_{2\to1}/\emptyset_{1\to2}$
a	Et_2O	89	(270)	11	(2400)	1,1	
a	CH_3CN	84	(400)	16	(2300)	1,1	0,4/0,4
b	Et_2O	86	(350)	14	(2300)	1,1	
b	CH_3CN	76	(450)	24	(2000)	1,3	0,4/0,4
c	Et_2O	49	(900)	51	(1600)	1,9	
c	CH_3CN	32	(1400)	68	(1500)	2,3	0,3/0,1

* Die Gleichgewichte wurden ausgehend von **2** oder **1** nach Einstrahlung von 10 bis 15 Äquivalenten Licht unter N_2- oder O_2-Spülung eingestellt. Vorbereitete Gleichgewichtsmischungen blieben unter denselben Bedingungen unverändert.

Innerhalb der Fehlergrenze des Extrapolationsverfahrens bei der direkten Bestimmung der Quantenausbeuten ist das mit den Extinktionskoeffizienten korrigierte Ausbeuteverhältnis mit dem Verhältnis der Quantenausbeuten identisch. Die erstaunlich hohen Werte $\emptyset_{2\to1}$ legen die präparative und analytische Anwendung photochemischer $2\sigma \to 2\pi$-Spaltungen dort nahe, wo die analoge thermische Spaltung nicht stattfindet bzw. wenig einheitlich abläuft[2].

Zum Beispiel wird die Struktur von **3** u. a. durch dessen Photoumwandlung zu **4** gestützt:



3 **4**

$2\sigma \to 2\pi$-Photoumwandlungen sind nicht auf Cyclobutanstrukturen beschränkt. Durch Überbrückung von ein oder zwei einander gegenüberliegenden Kanten des Cyclobutans mit Doppelbindungen erhält man Strukturen, die ebenfalls photochemischen $2\sigma \to 2\pi$-Spaltungen zugänglich sind:

[2] Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Unter diesem Gesichtspunkt können u. a. die Photoumwandlung von Semibullvalen in Cyclooctatetraen[3] die Photodissoziation von Azepindimeren in Azepine[4] und des Anthracendimeren zu Anthracen gesehen werden. Wie die thermische Spaltung des Anthracendimeren, verläuft auch die photochemische Spaltung einheitlich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4734) für großzügige Unterstützung.

[3] H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 183.

[4] A. L. Johnson und H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 3191.

Autoreferat

P. Schiess und Ch. Suter (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Photochemie eines Pentadienaldehyds* (als Kurze Mitteilung auf S. 483 veröffentlicht).

A. Wyttenbach und H. Dulakas (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), *Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 484 veröffentlicht).

A. Baumgartner, W. Hærdi et D. Monnier (Université de Genève), *Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent* (als Kurze Mitteilung auf S. 487 veröffentlicht).

M. Marcantonatos, M. I. Bernardo et D. Monnier (Université de Genève), *Etude spectrophotométrique des solutions très diluées de chromate dans l'acide sulfurique concentré* (kein Manuskript eingegangen).

Berner Chemische Gesellschaft

25. Oktober 1968

Dr. H. R. von Gunten (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung Würenlingen und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern), *Über die Verteilung von Masse und Ladung bei der Kernspaltung*

Bei der durch Teilchen kleiner Energie (bis zu 14 MeV) induzierten Kernspaltung entstehen in den weitaus meisten Fällen zwei Spaltfragmente mit unterschiedlichen Massen. Diese primären Spaltfragmente sind neutronenreich; sie geben deshalb vorerst einige Neutronen ab und deexitieren sich dann durch Emission prompter Gamma-Strahlung und schließlich durch eine Reihe von aufeinanderfolgenden Beta-Zerfällen. Diese β-Zerfallsreihen (Isobaren) enden mit stabilen Produkten. Werden die Ausbeuten (= Wahrscheinlichkeiten für die Entstehung eines bestimmten Spaltproduktes pro Spaltereignis) der stabilen Endprodukte oder die Ausbeuten radioaktiver Spaltprodukte nahe beim Ende einer β-Zerfallskette gegen die Masse der Spaltprodukte aufgetragen, erhält man die Massenverteilung bei der Kernspaltung. Die Ausbeuten stabiler Endprodukte werden massenspektrometrisch bestimmt, diejenigen

radioaktiver Spaltprodukte mit radiochemischen Analysenmethoden.

Die Massenverteilungen bei der niederenergetischen Kernspaltung (^{227}Ac bis ^{252}Cf) sind alle asymmetrisch. Sie weisen je nach der Masse des spaltenden Kerns zwei ausgeprägte Maxima bei Massenzahlen zwischen 86 und 107 (leichter Peak) und ungefähr 138 (schwerer Peak) auf. Die beiden Peaks sind getrennt durch ein Minimum, das ungefähr bei der halben Masse des spaltenden Kerns liegt. Die Lage des schweren Peaks ist sehr stabil und praktisch unabhängig von der Masse des spaltenden Kerns. Diese Stabilität wird wahrscheinlich erreicht durch doppelt magische Strukturen in den Kernen der Spaltprodukte (50 Protonen, 82 Neutronen). Änderungen in der Masse des spaltenden Kerns wirken sich in einer Verschiebung der Lage des leichten Peaks aus. Trägt man die mittleren Massenzahlen der leichten und schweren Peaks gegen die Massenzahlen der spaltenden Nuklide auf, erhält man eine lineare Abhängigkeit (Neigung 1) für die Verschiebung des leichten Peaks gegen höhere Massenzahlen, während die Lage des schweren Peaks unverändert bei Masse $138{,}5 \pm 2{,}5$ bleibt. Erst bei den schwersten der untersuchten Nuklide (^{245}Cm, ^{249}Cf, ^{252}Cf) beginnt sich auch der schwere Peak etwas gegen höhere Massenzahlen hin zu verlagern.

Die Breite der Maxima der Massenverteilungskurven nimmt zu mit ansteigender Masse des spaltenden Kerns, wobei die Breiten der Peaks bei der spontanen Kernspaltung stets etwa 3 Masseneinheiten kleiner sind als bei induzierter Kernspaltung. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann in den kleineren Anregungsenergien bei der spontanen Spaltung gefunden werden, da mit zunehmender Anregung die Massenverteilungen breiter werden.

Mit zunehmender Anregungsenergie nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für die Spaltung in zwei gleich schwere Fragmente zu, was sich in einer Auffüllung des Tales zwischen den beiden Maxima auswirkt. Das Verhältnis der Spaltausbeuten im Maximum zu denjenigen im Tal nimmt deshalb mit steigender Anregungsenergie des Kerns rasch ab: Es beträgt für spontane Spaltung > 700, für Spaltung mit thermischen Neutronen 100–600 und für Spaltung mit 14-MeV-Neutronen nur noch etwa 6. In den Massenverteilungskurven von ^{227}Ac (Reaktorneutronen) und ^{232}Th (14-MeV-Neutronen) tritt in der Symmetriegegend sogar ein drittes Maximum auf. Dieses dritte Maximum scheint für Kerne mit intermediärer Masse (z. B. Radium) charakteristisch zu sein.

Um ein vollständiges Bild über die bei der Kernspaltung entstehenden Spaltfragmente zu erhalten, müssen auch über die Verteilung der Ladung (also der Ordnungszahl Z) Aussagen gemacht werden können. Insbesondere interessiert das Anwachsen der Spaltausbeuten entlang einer β-Zerfallsreihe, d. h. also die Abhängigkeit der Spaltausbeute von Z. Diese Ladungsverteilung besitzt die Form einer Gauß-Verteilung um eine wahrscheinlichste Ladung Z_p. Z_p liegt bei der niederenergetischen Kernspaltung etwa 3 Ladungseinheiten von der stabilsten Ladung Z_A entfernt. Die kumulative Ausbeute (Beiträge aus dem Spaltprozeß und dem β-Zerfall der Vorläufer) wächst entlang einer Isobarenkette rasch an und ändert sich gegen die stabilen Endprodukte hin nur noch sehr langsam.

Die Ladungsverteilung wird sehr gut durch das Postulat gleicher Kettenabstände von der stabilsten Ladung für das leichte und das komplementäre schwere Spaltfragment wiedergegeben ($Z_A - Z_p = Z'_A - Z'_p$). Die experimentelle Bestimmung der Ladungsverteilung ist wesentlich schwieriger als diejenige der Massenverteilung. Man mißt dazu Spaltausbeuten der ersten Glieder von β-Zerfallsketten, die jedoch sehr kleine Halbwertszeiten aufweisen und deshalb nur mit Mühe und in speziellen Fällen erfaßt werden können. Zudem sind immer recht große Korrekturen für Beiträge durch den β-Zerfall notwendig. Einfacher gestaltet sich die Messung abgeschirmter Nuklide, die direkt durch den Kernspaltungsprozeß gebildet werden, da das Spaltprodukt mit der Ordnungszahl $Z-1$ stabil ist (Beispiele für abgeschirmte Nuklide: ^{82}Br, ^{86}Rb, ^{136}Cs). Auf diese Art erhaltene Ladungsverteilungen stimmen recht gut überein mit Ladungsverteilungen, die durch rein physikalische Methoden (z. B. Messung charakteristischer K-Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Masse der Spaltfragmente) erhalten wurden. Die Ladungsverteilung kann bei allen bis jetzt untersuchten Fällen durch die gleiche Gauß-Verteilung wiedergegeben werden. *Autoreferat*

Basler Chemische Gesellschaft

14. November 1968

Prof. Dr. Ch. Rüchardt (Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster), *Neues aus der Chemie organischer Persäureester*

Die radikalische Fragmentierung organischer Persäureester I eignet sich als Modellreaktion zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie.

$$\text{I} \qquad R{-}CO{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{k} R\cdot + CO_2 + \cdot O{-}C(CH_3)_3$$

Während ursprünglich die Beeinflussung von k durch die Struktur R befriedigend durch die wechselnde Stabilität von R· als entstehendes Radikal gedeutet werden konnte, zeigte sich später, daß ein polarer Effekt die Reaktionsgeschwindigkeit k entscheidend verändert. Die Stabilität des Übergangszustandes der Reaktion hängt von der Ladungsverteilung entsprechend

$$\overset{\delta+}{R} \cdots CO{=}O \cdots \overset{\delta-}{O}{-}C(CH_3)_3$$

ab. Über folgende, in diese Richtung weisende Versuche wird berichtet:

1. Die Zerfallsgeschwindigkeiten substituierter Perphenylessigsäureester folgen einer σ^+-Beziehung.
2. Perester mit R = 1-Cycloheptatrienyl- bzw. 1-Cyclopropenyl-zerfallen rascher, als es durch die Radikalstabilisierung zu erklären ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit steigt in bestimmten Beispielen mit der Polarität des Solvens.
3. Die Zerfallsgeschwindigkeiten von α-Alkoxy-, subst.-α-Aryloxy- und α-Alkyl-thio- bzw. α-Aryl-thio-perestern sind höher, als es durch die Stabilität der entstehenden Radikale zu deuten ist. Die stärkere zerfallsfördernde Wirkung der Sauerstoff- als der Schwefelfunktionen stützt das Konzept des polaren Effektes.
4. Die Selektivität der entstehenden Radikale R· bei der Brom- bzw. Chlor-Übertragung von Bromtrichlormethan bzw. Tetrachlorkohlenstoff steht in keiner Beziehung zur Perester-Thermolysegeschwindigkeit k. Zwischen Selektivität und Stabilität reaktiver Zwischenstufen wird im allgemeinen eine direkte Beziehung angenommen.
5. Der Effekt von α-Methylgruppen in R sinkt nicht parallel mit der Thermolysegeschwindigkeit der Perester II, sondern parallel mit der elektronenanziehenden Wirkung der Gruppe X.

$$\underset{\alpha}{X{-}CH_2}{-}CO{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \qquad \text{II}$$

Die Frage der Stabilität aliphatischer Radikale wird diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß keine eindeutige Bestimmungsmethode dieser Größe bekannt ist. *Autoreferat*

Chronique Chronik Cronaca

Universität Basel. Zum Ordinarius und Inhaber des Lehrstuhls für physikalische Chemie wurde Prof. Dr. E. HEILBRONNER, ordentlicher Professor für spezielle organische Chemie an der ETH in Zürich, gewählt. – PD Dr. THOMAS KADEN erhielt einen Lehrauftrag für allgemeine anorganische Chemie und Koordinationschemie.

Universität Lausanne. Dr. SAMUEL STEINEMANN, Lehrbeauftragter für Physik der Metalle, wurde zum außerodentlichen Professor befördert. – Dr. ULRICH KESSELRING wurde zum Lehrbeauftragten für chemische Pharmazie ernannt.

ÉPUL. Dr. HEINRICH MATZINGER, Assistenzprofessor für Mathematik an der Universität Zürich, wurde als außerordentlicher Professor für allgemeine Mathematik an die ÉPUL berufen. – PD Dr. PHILIPPE CHOQUARD wurde zum Extraordinarius für theoretische Festkörperphysik ernannt.

ETH. Es wurden zu ordentlichen Professoren gewählt: Dr. PIERO PINO für makromolekulare Chemie, Dr. KURT MEIER für Mathematik und Dr. WILFRIED EPPRECHT für technische Werkstofflehre.

Stiftungsrat des Nationalfonds. Der Bundesrat hat dipl. Ing. HEINER P. SCHULTHESS, Rüstungschef, für den Rest der laufenden Amtsdauer (1. Januar 1969 bis 31. Dezember 1970) zum neuen Vertreter des Militärdepartements im Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gewählt. Als sein Stellvertreter wurde Prof. Dr. FRANZ AEBI, Leiter des Forschungsstabes der Gruppe für Rüstungsdienste, bezeichnet.

Wissenschaftspreis. Der Wissenschaftspreis der Stadt Basel für das Jahr 1968 wurde Dr. FRANÇOIS DUCKERT, Leiter des Gerinnungsphysiologischen Laboratoriums der Medizinischen Universitätsklinik Basel, verliehen.

Copley-Medaille. Die britische Royal Society hat Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Universität Basel, mit der Copley-Medaille ausgezeichnet, und zwar für seine Arbeiten auf den Gebieten des Vitamin C und des Corticosterons.

Ehrung. Die Universität Freiburg verlieh anläßlich ihres diesjährigen Dies Academicus den Titel eines *Doctor honoris causa* dem langjährigen Nestlé-Direktor THEODOR WALDESBÜHL, Vevey/Corseaux, namentlich in Würdigung seiner Verdienste auf dem Gebiete der Datenverarbeitung, der Sozialfürsorge sowie der wissenschaftlichen Statistik und der Ökonometrie.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 9. Januar: Prof. Dr. RUDOLF GOMPPER (Institut für Organische Chemie der Universität München), Die Rolle polarer Zwischenstufen bei Cycloadditionen (17.15 Uhr, im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 17. Januar: Prof. Dr. E. U. FRANCK (Universität Karlsruhe), Thema noch offen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Zürich. 18. Dezember: Prof. Dr. J. R. BOURNE (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), Chemical Engineering Education and its Implication for Switzerland. – 15. Januar: Prof. Dr. CLAUDIO FURLANI (Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Perugia, Italien), Neuere Entwicklungen der Chemie und Spektroskopie der Komplexe mit Selenliganden (18.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH, Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 8 janvier: Madame R. MARX, Dr. (Laboratoire de physicochimie des rayonnements, Faculté des Sciences, Orsay, France), Radicaux libres produits par impact électronique (17.30 h, Ecole de Chimie, Auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 19. Dezember: Dr. H. ROTTENKOLBER (Labor für kohärente Optik, Amerang/Oberbayern), Das Laser-Interferometer und einige Anwendungsbeispiele. – 9. Januar: Dr. E. MOISAR (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Kinetik und photographische Wirkung der Ag_2S-Bildung bei der chemischen Reifung (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Forschung auf dem Gebiet der Halbleiter-Bauelemente. Vom 24. bis 27. März 1969 wird in München eine Tagung mit dem vorstehenden Thema gemeinsam von der Deutschen Sektion des Institute of Electrical and Electronics Engineers, der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, dem Verband Deutscher Elektrotechniker und der Nachrichtentechnischen Gesellschaft im VDE veranstaltet. Interessenten sind gebeten, sich an Dr.-Ing. H. BURGHOFF, Deutsche Sektion des IEEE, Stresemann-Allee 21, D-6 Frankfurt am Main 70, zu wenden.

Vakuumtrennmethoden, Vakuumprobleme in der Kern-, Hochenergie- und Plasmaphysik ist das Thema einer Tagung, die von der Deutschen Arbeitsgemeinschaft Vakuum und der Schweizerischen Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik am 27. und 28. März 1969 in Basel durchgeführt wird.

Transportvorgänge in anorganischen nichtmetallischen Werkstoffen und Struktur dieser Stoffe ist das Generalthema einer Gemeinschaftstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, der Deutschen Keramischen Gesellschaft und der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, die am 11. April 1969 in Mainz stattfindet. Anfragen sind zu richten an die Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V., Bockenheimer Landstraße 126, Frankfurt am Main.

XXII. Internationale CEBÉDEAU-*Tagung.* Im Rahmen der XXIIes Journées Internationales d'Etudes des Eaux wird in Liège (Belgien) vom 22. bis 23. Mai 1969 – gleichzeitig als 47. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion – eine Konferenz über *Korrosion und Korrosionsschutz* stattfinden. Die Veranstaltung wird durchgeführt vom CEBÉDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux). Die Hauptthemen der Korrosions-Konferenz sind: 1. Meßgeräte. 2. Überwachung der Korrsosionsvorgänge. 3. Kunststoffe und synthetische Überzüge. 4. Einflüsse der Umgebung. Auskünfte erteilt das Sekretariat CEBÉDEAU, Journées 1969, 2, rue A.-Stévart, Liège (Belgique).

Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung. Vom 23. bis 31. Mai 1970 will die Internationale Brüsseler Messe eine 1. Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung veranstalten. Diese soll darauf alle zwei Jahre stattfinden.

Kosmetika 69 mit 71. Deutscher Seifenmesse. In den Austellungshallen des Düsseldorfer Messegeländes wird vom 26. bis 30. September 1969 die Kosmetika 69 – Internationale Aus-

stellung für Kosmetik, Körperpflege und Hygiene – mit der 71. Deutschen Seifenmesse veranstaltet. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

Surface 69. Das aus Delegierten der Fachkreise und der Direktion der Schweizer Mustermesse zusammengesetzte Messekomitee hat das bereits im Januar 1967 bekanntgegebene Durchführungsdatum der nächsten Internationalen Fachmesse für die Oberflächenbehandlung, der «Surface 69», mit dem 19. bis 25. November 1969 bestätigt. Gleichzeitig soll auch eine Fachtagung stattfinden. Adresse: Sekretariat Surface 69, 4000 Basel 21.

Chemical Effects of Nuclear Transformations ist das Thema eines internationalen Symposiums, das vom 1. bis 3. Juli 1969 in Cambridge (England) stattfindet und von der Chemical Society veranstaltet wird. Auskunft und Anmeldungen bei Dr. JOHN F. GIBSON, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V OBN (England).

6. Treffen der Federation of European Biochemicals Societies. Unter der Schirmherrschaft des Spanischen Forschungsrates findet vom 7. bis 11. April 1969 in Madrid die obengenannte Tagung statt, die von der spanischen Biochemischen Gesellschaft organisiert wird. Interessenten wenden sich an das Sekretariat, 6th FEBS Meeting, Centro de Investigaciones Biologicas, Velasquez, 144, Madrid-6 (Spanien).

Internationale Konferenz über Massenspektroskopie. Zwischen den alle drei Jahre stattfindenden internationalen Massenspektrometrie-Konferenzen findet vom 8. bis 12. September 1969 in Kyoto (Japan) eine internationale Konferenz über Massenspektroskopie statt, die von der Mass Spectroscopy Society of Japan organisiert wird. Nähere Auskunft und Anmeldung bei Prof. Dr. KOREICHI OGATA, Conference General Secretary, Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka-shi, Osaka (Japan).

3. Kolloquium der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie. Das dritte SVA-Kolloquium, welches unter dem Kopatronat von Prof. Dr. U. HOCHSTRASSER, Delegierter für Fragen der Atomenergie, steht, wird am 11. Februar 1969 an der Universität Bern durchgeführt. Das Thema lautet: Stand der Uranprospektion und -schürfung in der Schweiz. Auskunft erteilt die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, Telephon 031/220382.

Bundesstelle für Wissenschaft und Forschung. Beim Eidgenössischen Departement des Innern wird eine besondere Abteilung für Wissenschaft und Forschung geschaffen. Der Bundesrat hat das Departement beauftragt, einen betreffenden Verordnungsentwurf auszuarbeiten und die Organisation dieser Abteilung so rechtzeitig vorzubereiten, daß sie, wenn möglich, auf den 1. Januar 1969, den Zeitpunkt des Inkrafttretens des Hochschulförderungsgesetzes, ihre Tätigkeit aufnehmen kann. Begründet wird die Maßnahme mit den wachsenden Ansprüchen, die an den Staat im Hinblick auf die Förderung von Wissenschaft und Forschung gestellt werden. Sie erfordern nach der Auffassung des Bundesrates einen gut ausgebauten Verwaltungszweig, der in enger Verbindung mit dem Wissenschaftsrat die Vorbereitung und Durchführung der wissenschafts- und hochschulpolitischen Maßnahmen des Bundes in kompetenter Weise sicherstellen und eine Koordination aller Bestrebungen gewährleisten kann.

Hoffmann-La Roche & Co. AG. Aus Anlaß des 100. Geburtstages von FRITZ HOFFMANN-LA ROCHE, geboren am 24. Oktober 1868, gestorben am 18. April 1920, hat die Weltfirma seines Namens eine umfassende Biographie ihres früh verstorbenen Begründers herausgegeben. Der mit zahlreichen Abbildungen ausgeschmückte Band schildert in ansprechender Weise Herkunft, Leben, Persönlichkeit und Werk dieses großen Pioniers in der Geschichte der Basler chemischen Industrie.

Ozeanographie 70. Im Herbst 1970 findet der erste ozeanologische Kongreß mit internationaler Leistungsschau über Ozeanographie in Düsseldorf statt. Kongreß und Ausstellung werden sich gegenseitig ergänzen und die Situation auf dem Gebiet der Meeresforschung analysieren. Sie haben die Aufgabe, auf der einen Seite den technisch-wissenschaftlichen Grundlagen von Geräten und Verfahren nachzugehen, die in der Ausstellung gezeigt werden, auf der andern Seite aber auch die allgemeingültigen neuen technischen Wege aufzuspüren, die auf den verschiedenen Gebieten mit Erfolg betreten werden. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

Atomic Absorption Spectroscopy Abstracts. Die Science & Technology Agency, 3 Dyers Buildings, London E.C.1, wird ab Januar/Februar 1969 eine neue zweimonatliche Publikation mit dem obigen Titel herausgeben, welche die in den verschiedenen Zeitschriften erscheinenden Arbeiten auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie in Zusammenfassung und wenn nötig übersetzt dem interessierten Fachmann zur Kenntnis bringen wird. Der Abonnementspreis beträgt £ 24 (Subskriptionspreis bis 31. Januar 1969 £ 20).

Utrechter Messen. In den Messehallen in Utrecht findet vom 25. bis 29. August 1969 eine Internationale Fachmesse für Parfumerie und Drogerie statt. Die Utrechter Frühjahrsmesse wird vom 2. bis 7. März 1969 durchgeführt, die Herbstmesse vom 31. August bis 5. September 1969. Näheres ist zu erfahren bei Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Vredenburg, Utrecht (Niederlande).

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

Generalversammlung und Wintertagung 1969

Die Wintertagung mit der ordentlichen Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am

Samstag, den 1. Februar 1969, in Basel

abgehalten. Das Thema des wissenschaftlichen Teils lautet

Korrosion und Schutz gegen Korrosion.

Das detaillierte Programm wird im Januar-Heft 1969 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.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1968, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		Beträge in 1000 Franken							
		September 1968	Total Jan.-Sept. 1968	September 1967	Total Jan.-Sept. 1967	September 1968	Total Jan.-Sept. 1968	September 1967	Total Jan.-Sept. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5281	42650	3329	35248	17408	158725	15033	138662
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	95925	877390	83395	766199	56823	500899	52258	478627
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	61897	570983	49372	487739	12239	111765	8126	89804
Düngemittel	*31a*	354	1955	308	2076	3340	42225	2827	37547
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	52755	567511	51792	488326	14044	116914	13275	107427
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	12613	120456	11244	108728	5951	63417	5066	56672
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6576	61154	5898	49632	6478	44759	4563	38457
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	734	6014	669	5959	1726	16142	1832	14213
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	678	2899	699	3654	555	4315	482	4117
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	*37c*	66	499	38	396	973	6786	562	5264
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	26261	195245	13559	168395	10829	91766	9826	81588
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	17728	150030	14362	133902	34263	285883	28370	260896
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. *e*	4905	37955	4445	35873	16934	149910	19307	155152
Total		285773	2634741	239110	2286127	181563	1593506	161527	1468426
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr:		+ 19,5%	+ 15,2%			+ 12,4%	+ 8,5%		

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18 – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1968, kumulativ für Januar bis September 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Sept. 1968	Sept. 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Sept. 1967
Maschinen und Apparate	310 550	20,6	2 683 901	290 519	22,3	2 402 830
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	105 126	7,0	782 146	67 715	5,2	632 631
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	55 952	3,7	508 106	57 728	4,4	461 546
Diverse Fahrzeuge	8 178	0,5	88 151	7 598	0,6	67 755
Diverse Metalle	89 013	5,9	751 925	77 408	5,9	646 469
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	72 075	4,8	517 770	44 823	3,4	379 914
Uhren	211 497	14,0	1 576 103	214 051	16,4	1 515 550
Chemische Erzeugnisse	**285 773**	**19,0**	**2 634 741**	**239 110**	**18,3**	**2 286 127**
Textilien*	134 803	9,0	1 086 719	121 392	9,3	1 007 794
Erzeugnisse übriger Industrien	232 865	15,5	1 738 999	185 227	14,2	1 438 212
Total	1 505 832	100,0	12 368 561	1 305 571	100,0	10 838 828
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 15,3%		+ 14,1%			

* Ohne Position 5910.01

Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Sept. 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Sept. 1968	Sept. 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Sept. 1967
Maschinen und Apparate	137 161	8,6	1 421 373	147 405	9,9	1 341 116
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	83 331	5,2	720 595	88 777	6,0	635 934
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	30 452	1,9	291 783	29 899	2,0	282 653
Diverse Fahrzeuge	162 092	10,1	1 478 000	101 311	6,8	1 116 841
Diverse Metalle	179 458	11,2	1 453 319	157 105	10,5	1 431 565
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	49 427	3,1	530 664	50 287	3,4	493 441
Uhren	8 875	0,6	77 767	8 978	0,6	74 143
Chemische Erzeugnisse	**181 563**	**11,3**	**1 593 506**	**161 527**	**10,8**	**1 468 426**
Textilien*	156 539	9,8	1 288 925	146 416	9,8	1 292 441
Erzeugnisse übriger Industrien	612 047	38,2	5 292 194	600 351	40,2	5 084 880
Total	1 600 945	100,0	14 148 126	1 492 056	100,0	13 221 440
Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:	+ 7,3%		+ 7,0%			

* Ohne Position 5910.01

Lybien

Der im Jahre 1965 aufgehobene Zollzuschlag von 5% des Zollbetrages zugunsten wohltätiger Zwecke ist durch königliches Dekret wieder eingeführt worden.

Jordanien

Gemäß Einfuhrverordnung Nr. 28 ist u. a. nunmehr für alle einzuführenden Waren eine Einfuhrlizenz erforderlich. Eine Verlängerung der Gültigkeitsdauer der Lizenzen für einfuhrbeschränkte Waren ist möglich. Die Strafe für Importe, für die kein Lizenzantrag gestellt wurde, ist fortgefallen.

Jemen

Gemäß einer Bekanntgabe der Regierung wurde eine nationale Einfuhrorganisation errichtet, an deren Kapital die Regierung mit 51% beteiligt ist. Die neue Organisation befaßt sich mit der Einfuhr von Konsumgütern.

Jugoslawien

Der Bundesexekutivrat hat für zahlreiche Tarifpositionen die Einfuhrzölle erhöht, so u. a. für Photochemikalien um 30% sowie für verschiedene chemische Erzeugnisse um 50%.

Iran

Die auf den Handelsrechnungen vom Exporteur abzugebende Erklärung hat nunmehr wie folgt zu lauten: «We hereby certify that the prices stated in this invoice are the current export market prices for the merchandise described therin and we accept full responsability for any inaccurance or errors therin.» Die Legalisierung durch das Generalkonsulat erfolgt wie bisher.

Argentinien

Gemäß dem Regierungsrundschreiben Nr. R.C. 365 sind u. a. folgende Waren von der Erstellung des 40prozentigen Import-Vorausdepots befreit worden: organische und anorganische Chemikalien, Leim und albuminhaltige Produkte, Kunststoffe, Kunstharze und Kunstharzerzeugnisse.

Indonesien

Waren, die als «Versandgüter» eingeführt werden, sind inskünftig laut einer Verfügung des Finanzministeriums nicht nur den Zöllen und anderen Eingangsabgaben, sondern auch der Einkommenssteuer im Wege der Fremdveranlagung unterworfen. Grundlage der Berechnung der Steuer ist das Total aus dem *cif*-Preis und den Eingangsabgaben zuzüglich 5% dieser Summe. Auf diesem Gesamtbetrag sind 2% v.W. zu entrichten. Die Steuer ist bei der Einfuhr der Waren zur Zahlung fällig.

Korea

Die Republik Korea hat am 2. Juli 1968 die Beitrittsurkunden zu den Brüsseler Zollabkommen hinterlegt. Die Abkommen sind inzwischen in Kraft getreten.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Syntheses, Vol. 46. Herausgegeben von E. J. Corey. X + 146 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1967. Gebunden 42 s. – Vol. 47. Herausgegeben von W. D. Emmons. X + 140 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 54 s. – Die vorliegenden beiden Bände dieser ausgezeichneten Serie bringen wieder eine große Zahl der verläßlichen Herstellungsvorschriften von organischen Verbindungen, die als Ausgangsstoffe von allgemeinem Interesse sein können. Gleichzeitig dient eine große Zahl dieser Vorschriften als Beispiele für Methoden und Verfahren, welche die Lösung vieler synthetischer Probleme erleichtern. Unter den aufgeführten 75 bis 80 Verbindungen finden sich folgende interessante Präparationen: Acylisocyanat (aus Amiden mit Oxalylchlorid). Eine wertvolle Synthesemethode für symmetrische Epoxide aus aromatischen Aldehyden, eine Modellsynthese zur Herstellung und Verwendung *(in situ)* von unstabilen Nitronen durch 1,3-dipolare Cycloaddition, die zu Isoxazolidinen führt; drei verschiedene Verfahren zur Aldehydherstellung u. a. Schließlich werden noch verbesserte Verfahren zur Herstellung wichtiger Reagentien angegeben, wie z.B. 2,2′-Bipyridin, Formamidinacetat, Phenyltrichlormethylquecksilber und der Lindlar-Katalysator zur partiellen Hydrierung von Acetylenen usw. Im Band 47 finden sich Methoden für die Bereitung von: aromatischen und aliphatischen Aldehyden, Carbäthoxycycloalkanone, *m*-Dialkyl-

benzole, Desaminierung von Aminen, reduktive Methylierung von Nitroaromaten, Dialkylketonen, 1-substituierten Cyclopropanolen usw. Erwähnt sei vielleicht noch die Darstellung von ungelösten Grignard-Reagentien in Methylcyclohexan statt in Äther. Ferner noch die Darstellung von 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxid (als Benzynvorstufe unter milden Bedingungen), dann das chemisch sehr interessante Bis-(1,3-diphenylimidazolidinyliden-2) usw. Zum Schluß sei noch auf die theoretisch interessanten Verbindungen Diphenylcyclopropenon, 1,2-Divinylcyclobutan und das 6-(Dimethylamino)-fulven hingewiesen, deren Herstellung beschrieben ist.

H. Schaltegger

Biophysikalische Grundlagen von Struktur und Funktion, Band I: *Bausteine und Organisation des biologischen Systems*. Von F.M.Snell, S.Shulman, R.P.Spencer und C.Moos. XVI + 199 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Gebunden DM 34,80. – Der erste Teil des 1965 in englischer Sprache erschienenen Werkes liegt nun in deutscher Übersetzung von W.Vogell, Marburg, vor. Band II, der die «thermodynamischen und kinetischen Grundlagen biologischer Vorgänge» behandelt, soll 1969 in deutscher Fassung erscheinen. Der vorliegende Band I behandelt die Themengruppe *Bausteine und Organisation des biologischen Systems*. Nach einem einführenden Kapitel über die Untersuchungsmethoden von Zellstrukturen wird mit der Besprechung des Atombaus und der chemischen Bindung, der molekularen Wechselwirkungen und der Eigenschaften des Wassers, die Grundlage für das Verständnis der eigentlichen Bausteine der Zelle geschaffen. Als solche werden die Hochpolymeren, nämlich Proteine, Nukleinsäuren und Polysaccharide, sowie die Lipide behandelt. Dazwischen sind in glücklicher Folge aktuelle Kapitel eingestreut, welche die biologische Bedeutung der behandelten Stoffklassen und den Aufbau der Zellstrukturen erläutern (Mechanismen der genetischen Kontrolle, Viren, künstliche Membranen). Das Schlußkapitel setzt die besprochenen Gebiete miteinander in Beziehung, beschreibt die Strukturen von Zelle und Membranen und geht auf Aufbau, Bedeutung und zum Teil Funktion der Zellorganellen ein. Das Werk ist als Einführung für Naturwissenschaftler und Mediziner gedacht und erfüllt diesen Zweck dank einer flüssigen Sprache und einem straffen Aufbau glänzend. Es widerspiegelt nicht nur in der Auswahl des Stoffes, sondern auch in der Betrachtungsweise den heutigen Stand der Erkenntnisse. (Der Übersetzer hat neuere Arbeiten einbezogen und zum Teil Kapitel neu formuliert.) Der umfangreiche Stoff – auch Meßmethoden und Randgebiete werden gestreift – findet nur dadurch auf etwa 200 Seiten Platz, daß auf Überflüssiges (z.B. weitgehend auf Formeln und mathematische Herleitungen) verzichtet wird und jedem Teilproblem die ihm gebührende Bedeutung im Rahmen des Ganzen zugemessen wird. Die Literaturhinweise am Schluß jedes Kapitels wurden vom Übersetzer durch deutschsprachiges und neueres Schrifttum ergänzt. Obwohl der Preis etwas hoch ist und die Reproduktionen der Photographien sorgfältiger sein könnten, stellt das Werk für Anfänger und Fortgeschrittene einen lesenswerten, modernen Beitrag zum Thema «Zellstruktur» dar.

A. Boschetti

Progress in Phytochemestry, Vol. 1. Herausgegeben von L.Reinhold und Y.Liwschitz. X + 723 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 180 s. – Mit diesem 1. Band eröffnen die Herausgeber eine neue Sammlung von Übersichtsartikeln aus dem Gebiete der Pflanzenchemie. Im Gegensatz zu schon bestehenden, ähnlichen Werken sollen die englisch abgefaßten Beiträge nicht nur die neuesten Ergebnisse, sondern für den Nichtspezialisten auch genügend Grundlagen für das Verständnis des betreffenden Gebietes enthalten. Umfangreiche Literaturverzeichnisse erleichtern das tiefere Eindringen in die verschiedenen Gebiete. Neben rein deskriptiven Arbeiten über bestimmte Stoffklassen sind mit chemotaxonomischen Beiträgen auch die vergleichende Biochemie und durch Arbeiten aus den Gebieten Physiologie, Biosynthese, Stoffwechsel und Regulation auch die dynamischen Aspekte der Phytochemie vertreten. Die Auswahl der von namhaften Forschern (in ihrem eigenen Stil) bearbeiteten Themen ist willkürlich. Dadurch wird das Werk sehr vielseitig, aber auch sehr heterogen. Die Themen der einzelnen Arbeiten, welche fast durchwegs viele tabellarisch zusammengefaßte Daten und Formelschemata enthalten, sind folgende: Acyl Lipids and Fatty Acids of Photosynthetic Tissue (Nichols, James, England); Chemistry of Plant Cuticles (Mazliak, Frankreich); Plant Growth Hormones and Nucleic Acid Metabolism (Trewaves, England); Chemistry of Tetracyclic Diterpenes (Hanson, England); Biosynthesis of the Gibberellins (Cross, England); Lichen Substances (Huneck, DDR); Biochemistry and Physiology of Phytochrome (Furuya, Japan); Biochemistry and Mechanisms of Nitrogen Fixation (Hardy, Knight, USA); Tropane Alkaloids (Fodor, Canada); Biochemical Systematics (Harborne, England); Constituents of Ferns (Berti, Bottari, Italien). Ein umfangreiches Stichwortverzeichnis erleichtert das Nachschlagen. Die mit diesem Band begonnene Reihe füllt sicher eine Lücke im Schrifttum der in den letzten Jahren stark aufstrebenden Phytochemie aus, und man kann gespannt auf den zweiten Band warten, dessen Erscheinungsdatum allerdings noch nicht erwähnt ist.

A. Boschetti

Spektroskopische Methoden der organischen Chemie. Von D.H.Williams und I.Fleming, übersetzt von B.Zeeh. XII + 223 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1968. Broschiert DM 9,–. – Spektroskopische Methoden haben die Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen infolge ihres geringen Zeit- und Substanzbedarfs wesentlich vereinfacht. Durch kombinierte Anwendung von magnetischer Kernresonanz, Massen-, Infrarot- und Elektronenspektroskopie kann der Aussagewert der einzelnen Methoden auf ein Vielfaches gesteigert werden. Es ist heute unumgänglich, den angehenden Chemiker möglichst frühzeitig mit der Interpretation von Spektren und mit den wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Verfahren vertraut zu machen. – Die vorliegende preiswerte Übersetzung der englischen Originalausgabe von D.H.Williams und I.Fleming ist eine leichtverständliche Einführung in die UV-, IR-, NMR- und MS-Spektroskopie. Nach einem Überblick über die physikalischen Methoden der organischen Chemie (4 S.) werden im Abschnitt über Elektronenspektren (35 S.) die Absorptionslagen der für die Interpretation wichtigen Chromophore besprochen, wobei die Autoren auf eine Behandlung der theoretischen Grundlagen verzichten. Das Kapitel über Infrarotspektren (39 S.) enthält fünf sehr übersichtliche Zuordnungstabellen sowie eine vorzügliche Diskussion der Schwingungsfrequenzen der verschiedenen funktionellen Gruppen. Im NMR-Teil (53 S.) vermißt man in den Text eingefügte Tabellen über charakteristische chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J sowie eine Zusammenfassung der heute bekannten Abschätzungsmöglichkeiten der Protonenabsorptionen, wird aber durch eine gründliche Behandlung der stereoelektronischen Einflüsse auf δ und J positiv überrascht. Das Kapitel über Massenspektrometrie (44 S.) enthält nach einem Überblick über einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Bruchstückbildung eine Diskussion der Fragmentierungen wichtiger Verbindungsklassen, die allerdings durch systematischere Reihenfolge und tabellarische Gliederung (analog zur Besprechung der IR-Absorptionen funktioneller Gruppen) an Übersichtlichkeit gewinnen könnte. Im letzten Abschnitt (44 S.) wird die kombinierte Anwendung der vier Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen an vier Beispielen erläutert. Zudem erhält der Leser Gelegenheit, die erworbenen Kenntnisse an zwölf Übungsbeispielen zu erproben. – In allen Kapiteln wäre eine ausführlichere (aber dennoch leichtverständliche) Behandlung der physikalischen Grundlagen erwünscht. Man vermißt zudem in den Text eingestreute Übungen, die den Leser zur aktiven Mitarbeit anregen würden. Gesamthaft gesehen ist es jedoch den Autoren gelungen, die für die praktische Spektreninterpretation wesentlichen Informationen in knapper und doch übersichtlicher Form zusammenzufassen. Das Buch kann als Einführung in die kombinierte Anwendung spektroskopischer Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen empfohlen werden.

M. Neuenschwander

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von H.Staudinger. 7., neubearbeitete und erweiterte Auflage von W. Kern und K. Kämmerer. XX + 237 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 24,–. – Bereits im Vorwort zur ersten Auflage hat H.Staudinger auf die Notwendigkeit hingewiesen, die qualitative organische Analyse, welche die Trennung eines Gemisches bekannter organischer Stoffe und die Identifizierung der einzelnen Komponenten zum Gegenstand hat, in den chemischen Unterricht einzuführen. Das Erscheinen der 7. Auflage zeigt, daß der auf der unterschiedlichen Flüchtigkeit und Löslichkeit der Stoffe beruhende Staudingersche Analysengang weiteste Verbreitung gefunden hat. – Gegenüber der 6. Auflage (vgl. *Chimia 10* [1956] 68) wurden einige wesentliche Ergänzungen vorgenommen. So haben die Verfasser die Vorschriften zur Herstellung von Derivaten in einem speziellen Teil zusammengefaßt. Durch diesen neuen Abschnitt «Methoden und Reaktionen zur Identifizierung isolierter organischer Verbindungen» wird das Vorgehen bei der Charakterisierung einzelner Substanzen erleichtert. Zudem hat der stoffliche Aufbau des Werkes wesentlich an Klarheit gewonnen. Einen Ausbau erfuhr weiterhin der Abschnitt über «Arbeitsmethoden», indem in der neuen Auflage auch die Dünnschicht- und Gaschromatographie sowie die Elektrophorese und spektroskopische Methoden (UV, IR, NMR) Berücksichtigung gefunden haben. Da es im Rahmen der vorliegenden Anleitung nicht möglich war, die erwähnten Methoden erschöpfend zu behandeln,

verweisen die Autoren auf weiterführende Monographien. – Nachdem der STAUDINGERsche Analysengang sich nun bereits während rund vier Jahrzehnten im Chemieunterricht bewährt hat, erübrigt sich eine Empfehlung der neuen, erweiterten und verbesserten Auflage.
M. Sahli

Techniques of Thin-Layer Chromatography in Amino Acid and Peptide Chemistry. Von G. PATAKI. Revised Edition. XVIII + 218 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor (Michigan) 1968. Gebunden. – «Jeder, der etwa bekannte oder unbekannte Aminosäuren in lebenden Zellen auffinden, die Aminosäurenzusammensetzung eines Peptids ermitteln, Proteine verschiedenen Ursprungs anhand der enzymatischen Spaltpeptide im ‚Fingerprint' vergleichen oder den Erfolg seiner Peptidsynthese kontrollieren will, muß heute die Dünnschichttechnik in Chromatographie und Elektrophorese anzuwenden wissen.» So umschreibt TH. WIELAND in seinem Geleitwort treffend die Zielsetzung des vorliegenden Werkes, dem Chemiker, Biologen, Pharmazeuten und Mediziner die notwendigen Kenntnisse zur Anwendung der DC in der Aminosäuren- und Peptidchemie zu vermitteln. – Zu diesem Zweck behandelt der erste Teil des Buches so weit die allgemeinen Techniken der DC, daß der Leser ohne Zuhilfenahme der Originalliteratur die Chromatogramme ausführen und auswerten kann. In weiteren Abschnitten wird behandelt:

- DC von Aminosäuren, von der eindimensionalen Trennung einfacher Gemische bis zur Analyse von 52 Aminosäuren im Gemisch durch multidimensionale Trennung nach VON ARX und NEHER.
- DC von Peptiden und Zwischenprodukten der Peptidsynthese.
- Anwendung der DC zur Sequenzanalyse von Proteinen und Peptiden durch Charakterisierung ihrer DNP-, DANS- und PTH-Derivate.
- DC der Aminosäuren aus biologischem Material (Blut, Urin, Sperma usw.).

In diesen Kapiteln wird die Literatur bis November 1964 diskutiert sowie eine Auswahl der wichtigsten Arbeiten bis 1967 berücksichtigt, außerdem enthält das Buch viele Angaben aus privaten Mitteilungen sowie nicht publizierte Ergebnisse des Autors. Besonders empfohlen sei das Werk dem Anfänger auf dem Gebiet der Aminosäuren und Peptide: Er erhält damit eine Übersicht über die ihn interessierende Erfahrung, und es werden ihm die prägnanten Arbeitsvorschriften die Durchführung seiner praktischen Arbeit erleichtern. (Eine deutsche Fassung der 1. Auflage ist 1964 im Verlag de Gruyter erschienen.)
F. Cardinaux

Terminologie Chimique franco-anglaise. Une introduction à la chimie en français et en anglais. Par H. FROMHERZ et A. KING. XX + 561 pages. Edition Chemie, Weinheim, et Gauthier-Villars, Paris 1968. Relié 81 fr. – Cet ouvrage comprend cinq parties: la chimie élémentaire destinée aux étudiants débutants; les parties 2 et 3 sont consacrées à la chimie organique; la partie 4 à la chimie physique et la dernière à la structure de la matière et aux forces chimiques. – Le texte français et le texte anglais sont côte à côte, chacun sur une page, ce qui est fort judicieux. – Il ne s'agit pas d'un dictionnaire, mais d'une sorte de cours de chimie truffé de mots techniques (en italique lorsqu'ils sont cités pour la première fois). Ainsi, dans le paragraphe intitulé «Coordination», relevons les termes de coordination, de chiffres de coordination, de cyanure ferrique etc... et ceci dans les deux langues. Peut-on reprocher aux auteurs une traduction parfois fantaisiste d'anglais en français: chiffres de coordination, isolation d'un mélange et d'autres encore... Au chapitre acide et base, les auteurs ont conservé la théorie classique des bases... déjà bien dépassée. En fin de livre, trois appendices: une table des P.A., un ensemble d'expressions mathématiques... et la façon de les énumérer dans les deux langues, une table des abréviations et un index alphabétique anglais et français. Evidemment on ne trouve pas tous les termes chimiques et les auteurs ont cherché à introduire davantage les termes scientifiques que technologiques. De toute façon, il s'agit bien d'une introduction à la chimie. L'idée est heureuse; ce livre permettra aux étudiants d'apprendre les deux langues sans difficulté et sans déplaisir.
D. Monnier

Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XV/4: *Uranium (compléments).* Publié sous la direction de P. PASCAL. XLI + 1214 pages. Masson, Paris 1968. Relié 350 fr. – Dans une recension précédente, nous nous sommes demandé si les auteurs de cet ouvrage avaient prévu des compléments. En effet, un ouvrage de cette importance et de ce prix, dont les fascicules s'échelonnent dans le temps, risque d'être assez rapidement démodé, du moins dans un certain nombre de domaines, et perd ainsi rapidement de sa valeur. – Or, nous constatons avec plaisir que les auteurs ont examiné ce problème puisque le tome XV/4 est précisément un complément aux premiers fascicules parus il y a quelque six ou sept ans. – Il comprend quatre parties: l'uranium, état naturel et présentation, l'élément et le métal, combinaisons de l'uranium, applications nucléaires. – En fait, ce fascicule publié sous la direction de J. ELSTON et R. CAILLAT est le complément des fascicules I et II et renferme plus de 4000 références bibliographiques arrêtées le plus souvent en 1965. Pour en faciliter la lecture, une table des correspondances a été établie, qui permet de retrouver aisément, dans les autres volumes, les pages correspondant à chacun des chapitres du fascicule 4. Un cinquième fascicule viendra encore, qui complétera le troisième. – Nous sommes certains que si les directeurs de cet ouvrage décident de publier des compléments de tel ou tel élément chaque fois que les recherches le justifieront, ainsi qu'ils l'ont fait pour l'uranium, la *Chimie Minérale* de PASCAL prendra une grande valeur.
D. Monnier

Principles of Adsorption Chromatography. The Separation of Nonionic Organic Compounds. Von L. R. SNYDER. Chromatographic Science Series, Vol. 3. XVI + 413 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.50. – Die Adsorptionschromatographie hat sich zu einer der wichtigsten und am meisten verbreiteten Methoden zur Trennung und Analyse von Gemischen organischer Substanzen entwickelt. Das Hauptverdienst des vorliegenden Bandes besteht ohne Zweifel darin, die in unzähligen Zeitschriften verstreuten Artikel theoretischen und methodischen Inhalts zusammenzufassen und zu sichten und damit einerseits dem Praktiker ein wertvolles, umfassendes Einführungs- und Nachschlagewerk in die Hand zu geben und andererseits erstmals eine fundierte Theorie der Adsorptionschromatographie zu präsentieren. – In den einzelnen Kapiteln werden chromatographischer Trennprozeß, Grundlagen der Adsorption, Probenmenge und Linearität der Isothermen, Trennleistung, Eigenschaften der Sorbentien, Einfluß des Laufmittels, Gasadsorptionschromatographie, Einfluß der Konstitution der Probe, Temperaturabhängigkeit des Trennprozesses, usw. behandelt. Ein Anhang enthält u. a. eine Reihe von Tabellen zur Abschätzung von Lösungseigenschaften binärer Gemische im Hinblick auf die Auswahl geeigneter eluotroper Reihen.
H. Arm

Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel. Von R. HEISS. VIII + 163 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 27,–. – Jedes wasserarme Lebensmittel besitzt einen charakteristischen Bereich optimaler Feuchtigkeit, bei welchem eine maximale Haltbarkeit beobachtet werden kann. Bei zu niedrigem Wassergehalt überwiegen im allgemeinen oxydative Veränderungen, bei zu hohen Wassergehalten erfolgen Maillard-Reaktionen, störende enzymatische Vorgänge und schließlich mikrobielle Verderbnis; dazu kommen physikalische Veränderungen. Diese Verhältnisse werden kompliziert durch sekundäre Reaktionen, die einen fördernden oder hemmenden Einfluß auf die Stabilität haben können. – Ein wertvolles Kriterium zur Beurteilung des möglichen Reaktionsgeschehens bildet die Aufnahme von Wasserdampfsorptionsisothermen und deren Ausdeutung. – Im vorliegenden Buch werden unsere Kenntnisse zu diesen Fragen im Hinblick auf die Qualitätserhaltung von Lebensmitteln erstmals zusammengestellt, unter Berücksichtigung vieler auch schwer zugänglicher Literaturarbeiten und ergänzt durch wichtige noch unveröffentlichte Arbeiten des Autors. Im ersten Teil werden die Grundlagen kurz besprochen und sodann in einem angewandten Teil die wichtigsten Lebensmittel behandelt. Den Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Vorbehandlung des Gutes und seinen Eigenschaften wird besondere Beachtung geschenkt; dabei werden viele interessante Zusammenhänge aufgezeigt. Dies macht das Buch zu einem wertvollen Beitrag und zu einer Fundgrube für Spezialisten. Es ist nur zu bedauern, daß das Sachregister etwas knapp gehalten ist und somit viele Angaben nicht nachgeschlagen werden können. – Die klare Darstellung und der saubere Druck machen den Band leicht lesbar, und auch der Preis ist so angesetzt, daß diesem Buch eine weite Verbreitung gewünscht werden kann.
J. Solms

The Stereochemistry of Macromolecules, Vol. 3. Von A. D. KETLEY. XIV + 460 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 21.75. – Der 3. Band des Buches von A. D. KETLEY enthält die Methoden zur Bestimmung der Konfiguration synthetischer Makromoleküle, den Einfluß der Konfiguration auf die Reaktionen solcher Makromoleküle und einige Ausführungen über die biologische Bedeutung von Makromolekülen als Informationsspeicher bei der Vererbung. – Für die zehn Kapitel wurden durchwegs international bekannte Spezialisten gewonnen. Das Kapitel «Chain Conformation and Crystallinity» von P. CORRADINI beginnt mit der neuen (+ —)-Nomenklatur der Konfiguration und den Beziehungen zwischen der

Konfiguration und der Konformation in Kristallen. Die Methoden zur Bestimmung der Kristallinität werden nur sehr kurz gestreift, die Differentialthermoanalyse ist z.B. überhaupt nicht erwähnt. Ausführlich und mit 320 Zitaten gut dokumentiert ist das Kapitel «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance of Synthetic Polymers» von J.C. Woodbrey. Ebenso ausführlich ist die Abhandlung von Tatsuo Miyazawa, «Vibrational Analyses of the Infrared Spectra of Stereoregular Polypropylene». Das Kapitel von M. Farina und G. Bressan, «Optically Active Stereoregular Polymers», beschreibt im wesentlichen nur die Ergebnisse, geht aber nicht auf die Methodik bei Messungen der optischen Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus ein. Das Kapitel von J.F. Johnson und R.S. Porter, «Physical Properties of Stereoregular Polymers in the Solid State», ist nach Ansicht des Referenten in Anbetracht der Bedeutung, den diese mehr oder weniger indirekten Methoden in der Technik haben, viel zu kurz geraten. Auch hätte man sich hier eine kritischere Diskussion der Daten in bezug auf die Sequenzlängen gewünscht. Das Kapitel «Properties of Synthetic Linear Stereoregular Polymers in Solution» von V. Crescenzi behandelt im wesentlichen die reduzierten Trägheitsradien und ihre Temperaturabhängigkeit. Die beiden Kapitel von A.M. Liquori, «Macromolecules as Information Storage Systems», und H.H. Pattee, «Automata Theories of Hereditary Tactic Copolymerization», sollen nach dem Willen des Herausgebers den Polymerchemiker mit den Problemen der Biochemie vertraut machen. – Die Literatur ist bei allen Kapiteln bis etwa 1965/1966 berücksichtigt und meist erfreulich vollständig. Das Kapitel von Woodbrey enthält sogar Literatur aus dem Jahre 1968. Das Buch kann uneingeschränkt empfohlen werden. *H.-G. Elias*

Molecular Crystals: Their Transforms and Diffuse Scattering. Von J.L. und Marisa Amoros. XXII + 479 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 210 s. – Das Buch ist in sechs Kapitel gegliedert: 1. Scattering by atoms and molecules. 2. Diffraction by an ideal periodic structure. 3. Scattering by a real crystal. 4. The continuous x-ray diffuse scattering of molecular crystals. 5. Diffuse scattering by thermal waves. 6. The temperature dependence of diffuse scattering. – Eine starke thermische Bewegung von Atomen oder Atomgruppen macht sich röntgenographisch in einem Abfall der Intensitäten der Röntgenreflexe bemerkbar. Die Energie steckt aber als diffuse Streuung bzw. Schwärzung zwischen den Bragg-Laue-Punkten im Diagramm drin (Faxén-Waller). Es war u.a. Kathleen Lonsdale, welche diesem Phänomen besondere Beachtung schenkte und wertvolle Aussagen über die thermische Bewegung im Gitter machte. Das Buch von J.L. und Marisa Amoros stellt die erste umfassende Monographie auf diesem Gebiete dar, zu der Kathleen Lonsdale ein Vorwort schrieb, das mit den Worten schließt: "The authors of the present book have made an intensive study of this subject, and therefore they are quite the best people to write about it. They do so with a keen interest in the subject which shows throughout the work, and they are able to take many examples from their own papers. At the same time, the impressive list of references shows that they have taken full account of all the work done by others in this field and unsures that their outlook is a balanced one. The story is not finished, they would be the first to admit that, but this only makes the investigation a more exciting and rewarding one." – Druck und Ausstattung sind so vorzüglich, daß ein relativ hoher Preis entstand. *W. Nowacki*

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer). Herausgegeben von A. Standen. Vol.15: *Petroleum (Refinery processes) to Poisons, economic.* XIV + 923 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s. Subskriptionspreis 350 s. – An dem vorliegenden 15. Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* haben wieder viele (51) Autoren aus Wissenschaft und Industrie mitgewirkt, wodurch sich gewisse Überschneidungen nicht vermeiden lassen. Mit den beiden ersten Kapiteln wird die im vorhergehenden Band 14 bereits begonnene Besprechung des Petroleums mit den Raffinationsmethoden und den wichtigsten Fraktionen (Benzine, Schmieröle usw.) mit ihren Kenndaten fortgesetzt. Die petrochemischen Veredelungsprodukte werden hier nicht diskutiert. Mit nur 15 Seiten kommt dieser Teil des Kapitels «Petroleumprodukte» zu kurz. Das gleiche gilt für die «Pharmaceuticals», die auf 21 Seiten fast ausschließlich vom Standpunkt der Zubereitungsform (Pillen, Tabletten, Dragées), Verpackung usw. behandelt werden. Unter den übrigen Stichworten fallen die Phosphorverbindungen, die Photographie, die Phthalsäuren, die Plasticizers und die Metalle der Platin-Gruppe durch besonders gute Darstellung auf. Bei der «Photochemical Technology» vermißt man einen Hinweis auf die Reedsche Sulfochlorierung, die Sulfoxydation zur Herstellung von Waschmitteln und ein Hinweis auf das Ascaridol. Bei den Phthalocyaninen fehlt eine Angabe über die Verküpbarkeit der Kobaltkomplexe, die schon lange im Indanthrenbrillantblau 4G einen Vertreter besitzen. Die Methylenchinonstruktur der Phenolharze spielt nicht nur bei der Vernetzung mit Kautschuk eine Rolle, sondern generell bei der Phenolharzbildung. Das Stichwort «Pigments» ist auf 110 Seiten sehr ausführlich und übersichtlich dargestellt. Das Gebiet der Schädlingsbekämpfung «Poisons, economic» sollte etwas ausführlicher sein. Sonst ist dieser Band auf dem gleich hohen Stand wie die vorhergehenden, denen er an Ausstattung, klarem Druck und sachverständiger Darstellung nicht nachsteht. Die Literatur ist meist bis 1966 berücksichtigt. *H. Hopff*

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 8: *Keratin to Modacrylic Fibers.* Herausgegeben von H.F. Mark, N.G. Gaylord und N.M. Bikales. XIV + 839 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – Der vorliegende 8. Band der «Encyclopedia» behandelt wieder einige sehr wichtige Kapitel der makromolekularen Chemie, die von insgesamt 45 Autoren verfaßt wurden. Von chemischen Produkten werden Keratin, die Ketene und ihre Polymeren, die Latexarten, das Leder, Lignin, Lithium, die Schmiermittel, die synthetischen Fasern, die metallhaltigen Polymeren, die Metallhydride, die Polysaccharide von Mikroorganismen und die «Modacrylic Fibers» (Kopolymere des Acrylnitrils) behandelt. Die physikalisch-chemischen und analytischen Methoden sind mit der Polymerisationskinetik, der Lichtstreuung, der Massenspektrometrie, der Schmelzviskosität, den Mikrosphären und der Mikrotaktizität vertreten. Von den Anwendungsgebieten sind die Laminate, das Kunstleder, der Schiffsbau, die mechanischen Anwendungen (Getriebe, Lager, Federn), die medizinischen Verwendungen, Membranherstellung, die Metallisierung, die militärischen Anwendungen und der Einsatz im Bergbau und der Metallurgie erwähnt. Den Kunststoffverarbeitungsmaschinen und der Kunststoffprüfung sind eingehende Darstellungen gewidmet. Sehr wertvoll erscheint auch die Übersicht über die Kunststoffliteratur, die mit ihrer Unterteilung in allgemeine Polymerchemie, spezielle Polymerchemie, Abbau und Stabilisation, Physik, Eigenschaften und Polymerstruktur, praktische Anwendungen (Thermoplaste, Elastomere, Textilfasern, Lacke, Klebstoffe, Analyse und Prüfung) eine rasche Orientierung über die einschlägigen Werke ermöglicht. Die Behandlung der meisten Stichworte kann als vorbildlich bezeichnet werden; ebenso wie die klare Darstellung der Formeln und Zeichnungen. Die *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* gehört zu den Standardwerken der Polymerchemie und sollte in keiner Fachbibliothek fehlen. *H. Hopff*

Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1}. A Collection of Spectra, Interpretation and Bibliography. Von F.F. Bentley, L.D. Smithson und Adele L. Rozek. XII + 779 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 325 s. – Bis heute hat die Infrarotspektroskopie im Wellenzahlbereich von etwa 700 cm^{-1} bis etwa 250 cm^{-1} (entsprechend dem Wellenlängenbereich von etwa 15 bis 40 μm) kaum Eingang in die Praxis der Strukturaufklärung organischer Verbindungen gefunden, nicht zuletzt weil zu wenig leicht zugängliches brauchbares Vergleichsmaterial vorlag. Dieser Mangel wird durch das vorliegende Buch weitgehend behoben. Es enthält eine sehr konzentrierte Einführung in die Theorie (12 Seiten), eine Übersicht über die empirischen Korrelationen und charakteristischen Gruppenfrequenzen (112 Seiten mit vielen Tabellen und Literaturhinweisen) im genannten Gebiet sowie eine Sammlung von über 1500 Spektren organischer und anorganischer Verbindungen aus allen Substanzklassen. Die Autoren weisen klar darauf hin, daß die zusammengestellten Daten als Ergänzung zum klassischen IR-Bereich gedacht sind, da nur eine beschränkte Anzahl struktureller Einheiten charakteristische Absorptionsfrequenzen im betrachteten Gebiet aufweisen; dabei handelt es sich vorwiegend um Gerüstdeformationsschwingungen oder um Streckschwingungen schwerer Atome. In Laboratorien, die die Infrarotspektroskopie intensiv einsetzen und die über die nötige Instrumentierung zur Registrierung von Spektren in diesem Gebiet (Caesiumbromid-Region) verfügen, darf dieses Werk, trotz seines relativ hohen Preises, nicht fehlen. *Th. Clerc*

Nouveau traité de Chimie minérale, Tome VIII, 1er fascicule: *Carbone.* Publié sous la direction de P. Pascal. XL + 1044 pages. Masson, Paris 1968. Relié. – Ce premier fascicule du tome VIII qui vient de paraître, avec quelque retard, traite du carbone et de ses composés. – Les principaux chapitres en sont: le carbone, le diamant, le graphite, les noirs, les propriétés électroniques des carbones, l'étude cinétique de la graphitation et les combinaisons du carbone avec di-

vers éléments (combinaisons oxygénées, sulfurées, séléniées et tellurées et les composés cyanés). Une bibliographie très abondante et très complète à la fin de chaque chapitre. On peut regretter qu'elle soit déjà un peu ancienne. Elle s'arrête, selon les cas, soit en janvier 1963, soit en juin 1964. – Citons, en fin de volume un supplément intitulé « Combinaison du bore et du carbone », plus récent, puisque les références vont jusqu'en 1966. – Etant donnée l'ampleur de la matière traitée, les auteurs ont volontairement réduit au strict minimum la chimie industrielle, de même, semble-t-il, que la partie analytique. – Certains chapitres sont originaux. Ainsi les noirs de carbone et les composés d'insertion du graphite sont l'objet d'un développement détaillé avec de nombreux graphiques et photographies. – Quelques critiques sans beaucoup d'importance: il nous paraît à propos de l'hydrolyse des carbonates, qu'il n'est pas montré clairement que ce phénomène est en somme très général et qu'il intéresse tous les acides et toutes les bases de BRÖNSTED. – D'autre part, les auteurs ne précisent pas qu'ils entendent par poids atomique 12000: s'il s'agit de l'élément, la masse est de 12011 et s'il s'agit de l'isotope, il faudrait l'indiquer. – Le volume, comme tous les autres, est présenté avec soin, aisé à consulter et fort bien documenté. *D. Monnier*

Progress in Gas Chromatography. Von J. H. PURNELL. Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 6. X + 392 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 140 s. – Gegenwärtig erscheinen auf dem Gebiet der Gas-Chromatographie jährlich ungefähr 1800 Publikationen. Obwohl einige gut ausgebaute und leistungsfähige Literaturdienste zur Verfügung stehen, ist es für den Praktiker heute fast unmöglich, die nötige Übersicht zu gewinnen. Diesen Zustand will der vorliegende Band insofern korrigieren, als er in Form von Übersichtsartikeln die gegenwärtig aktuellsten Teilgebiete der Gas-Chromatographie, bearbeitet von anerkannten Fachleuten, in prägnanter Form präsentiert. – Wir finden Kapitel über Identifikation, Oberflächeneffekte der stationären Phase, Abwandlung von Sorbentien für die Gas-Adsorptions-Chromatographie, Optimalbedingungen bei der gas-chromatographischen Analyse, Ausführung physikalisch-chemischer Messungen mit Hilfe gas-chromatographischer Methoden, Gasflußprogrammierung, theoretische Gesichtspunkte für die Auswahl und Synthese selektiver stationärer Phasen und präparative Gas-Chromatographie. – Das Werk ist eine wahre Fundgrube für originelle Ideen und wichtige technische Einzelheiten. *H. Arm*

Treatise on Analytical Chemisty. Von I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING und E. B. SANDELL. Vol. 8, Part 1: *Theory and Practice.* XVIII + 516 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 178 s. – Das vorliegende Buch enthält neben einem der Zeitmessung gewidmeten Kapitel acht Arbeiten über thermische Methoden: Grundelemente der chemischen Thermodynamik, Temperaturmessung, Kryoskopie, Ebulliometrie, Kalorimetrie, Thermometrische Titrationen, Differential-Thermoanalyse, Thermostatierung. – Die beiden Kapitel, die sich mit der Messung von Zeit und Temperatur befassen, behandeln ihren Themenkreis äußerst eingehend, wobei den Definitionen der Meßeinheiten, dem Standardisierungsproblem und der Eichung von sekundären Standards und von Meßgeräten ein verhältnismäßig breiter Raum zugemessen wird. Dies ist insofern zu begrüßen, als kaum eine analytische Messung denkbar ist, die von Temperatur und Zeit völlig unabhängig ist. – Die verschiedenen thermischen Untersuchungsmethoden sind eingehend beschrieben und wohl dokumentiert. Leider ist in einzelnen Gebieten die Entwicklung dem zur Zeit der Drucklegung gültigen Stand der Technik bereits schon davongeeilt. So wird beispielsweise die heute bei der quantitativen Reinheitsprüfung organischer Stoffe rasch an Bedeutung gewinnende Methodik der Differential-Kalorimetrie nur am Rande erwähnt. – Nichtsdestoweniger findet sich auch in diesem neuesten Band der Sammlung wiederum die gewohnte Fülle von wertvollen technischen Hinweisen und Daten, die von Experten des betreffenden Gebietes zusammengestellt und übersichtlich geordnet wurden. Vielleicht erleichtert das vorliegende Buch den bis heute noch wenig verwendeten thermischen Analysenmethoden den Eingang in die Praxis. *J. T. Clerc*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications. Von R. S. ALGER. XVIII + 580 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 150 s.

Hematologic Reviews, Vol. 1. Herausgegeben von J. L. AMBRUS. XII + 286 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 16.75.

L'utilisation des microbes. Von P. MANIL. 126 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1968. Broschiert.

Organic Semiconducting Polymers. Herausgegeben von J. E. KATON. Monographs in Macromolecular Chemistry. X + 315 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 18.75.

Inorganic High-Energy Oxidizers. Synthesis, Structure, and Properties. Herausgegeben von E. W. LAWLESS und I. C. SMITH. X + 304 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 14.75.

Film-Forming Compositions, Part II. Treatise on Coatings, Vol. 1. Herausgegeben von R. R. MYERS und J. S. LONG. XII + 434 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 28.75.

Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Von H. STREHLOW. 2., erweiterte Auflage. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 7. Herausgegeben von C. W. JOST. XII + 174 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1968. Broschiert DM 34,–.

Photometrische Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe. Von A. DRAGOMIRECKY, V. MAYER, J. MICHAL und K. ŘEŘICHA. Übersetzt aus dem Tschechischen. Bearbeitet von G. ACKERMANN. 361 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. Gebunden DM 38,–.

Halides of the Second and Third Row Transition Metals. Von J. H. CANTERFORD und R. COLTON. Halides of the Transition Elements. XX + 409 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 120 s.

Logarithmische Rechentafeln (KÜSTER/THIEL/FISCHBECK). Von K. FISCHBECK. 100., verbesserte und vermehrte Auflage. XVI + 310 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1969. Gebunden DM 22,–.

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 6. Herausgegeben von V. GOLD. X + 349 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 100 s.

Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie. Von F. UMLAND und K. ADAM. XVI + 341 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Gebunden DM 35,70.

Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay-Verfahren. Von Z. RANT. 543 Seiten. Beilage mit 19 Diagrammen. Verlag Enke, Stuttgart 1968. Gebunden DM 112,–.

Applications de la dispersion rotatoire optique et du dichroisme circulaire optique en chimie organique. Von P. CRABBÉ. 611 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1968. Gebunden 128 F.

Action of Ionizing Radiation on Ion-Exchange Materials. Von E. V. EGOROV und P. D. NOVIKOV. Übersetzt aus dem Russischen. X + 251 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1967. Gebunden $ 16.50.

Organic Accelerators in the Vulcanization of Rubber. Von G. A. BLOKH. Übersetzt aus dem Russischen. X + 423 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden $ 20.25.

Complex Compounds of Tranuranides. Von A. D. GEL'MAN, A. I. MOSKVIN, L. M. ZAITSEV und M. P. MEFOD'EVA. VIII + 152 Seiten. Übersetzt aus dem Russischen. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden $ 10.25.

Scientific Selection of Catalysts. Herausgegeben von A. A. BALANDIN. Übersetzt aus dem Russischen. VIII + 274 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden $ 11.50.

La thermo-analyse. Von MIREILLE HARMELIN. 121 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1968. Broschiert.

Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. Von H. CERFONTAIN. XVI + 314 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 131 s.

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 6: *Antifreezes to Benzaldehyde.* Herausgegeben von F. D. SNELL und C. L. HILTON. XII + 680 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 425 s (Subskriptionspreis 310 s).

Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems. Von G. R. GAVALAS. Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 17. IX + 107 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 34,–.

Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1: *The Bond to Carbon,* Part II. Von A. G. MAC DIARMID. XIV + 261 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden $ 17.75.

Halides of the Lanthanides and Actinides. Von D. BROWN. Halides of the Transition Elements. X + 280 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 84 s.

Tropfen, Blasen und Lamellen. Von den Formen flüssiger Körper. Von K. L. WOLF. Verständliche Wissenschaft, naturwissenschaftliche Abteilung, Band 97. 84 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Geheftet DM 7,80.